Über Farbreaktionen der Substanz des Arnoldschen Reagenzes

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Pharmazie

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Karl Weihgold

aus Öhringen

1970

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547609_0019

Über Farbreaktionen der Substanz des Arnoldschen Reagenzes

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Pharmazie

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Karl Weihgold

aus Öhringen

1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 1970

Dekan: Professor Dr. H. Auterhoff
1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Auterhoff
2. Berichterstatter: Dozent Dr. F. Moll

FOTODRUCK PRÄZIS Barbara v. Spangenberg KG • Tübingen

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Januar 1969 unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Auterhoff am Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Tübingen begonnen und im Juli 1970 abgeschlossen.

Für die wertvollen Anregungen und die freundliche Unterstützung, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit zuteil wurden, danke ich

Herrn Professor Dr. H. Auterhoff

herzlich.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1. E i n l e i t u n g 1
1.1. Ziel der Arbeit 4

2. T h e o r e t i s c h e r T e i l 5
2.1. Vorversuch 5
2.1.1. Elektronenspektren der blauen Lösungen 5
2.1.2. Deutungsmöglichkeiten der blauen Farbe 9
2.1.3. Bestimmung der maximalen Blaufärbung 16

2.2. Struktur der Umsetzungsprodukte 21
2.2.1. Allgemeines 21
2.2.2. Umsetzung von AR mit Chloranil und m-DNB 21
2.2.3. Charakterisierung der Umsetzungsprodukte von AR mit Chlor, Brom, Jod 23
2.2.4. Charakterisierung von AR-Imonium-Perchlorat 25
2.2.5. Vergleich der Elektronenspektren 26
2.2.6. Vergleich der IR-Spektren 29
2.2.7. Struktur der Umsetzungsprodukte 34
2.2.8. Reaktionsweg 35
2.2.9. Reduktion von AR-Imonium-Jodjodid 37

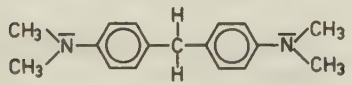
2.3. Vergleichssubstanzen 39
2.3.1. Allgemeines zu den Umsetzungen mit Vergleichssubstanzen 41
2.3.2. Reaktionen mit Leukomalachitgrün 42
2.3.3. Reaktionen mit Tetramethyldiaminodiphenylpropan ... 44
2.3.4. Reaktionen mit Michlers Hydrol 47
2.3.5. Reaktionen mit Diaminodiphenylmethan 49
2.3.6. Reaktionen mit Benzidin und Tetramethylbenzidin ... 51
2.3.7. Reaktionen mit p-Phenylendiamin und Tetramethyl-p-phenylendiamin 56
2.3.8. Reaktionen mit Dimethylanilin 62

3. Z u s a m m e n f a s s u n g 67

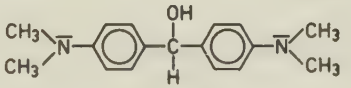
4. B e s c h r e i b u n g d e r V e r s u c h e ... 71

1. Einleitung

Carl Arnold und Curt Mentzel erwähnten 1902 in ihren Berichten über Reaktionen des Ozons[1)2)], daß 4,4'- Tetramethyldiaminodiphenylmethan (AR, I), auch Arnolds-Reagens oder "Tetrabase" genannt, vorzüglich zum Identitätsnachweis von Ozon geeignet sei. Papierstreifen, getränkt mit der alkoholischen (am besten methanolischen[2)]) Lösung von AR, färben sich mit Ozon violett, mit Stickstoffdioxid strohgelb, mit Brom und Chlor tiefblau. Mit Wasserstoffperoxid tritt keine Reaktion ein. Kaum gefärbte Lösungen von Permanganaten, sowie Spuren von Cer(IV)-sulfat geben Färbungen wie Ozonwasser. Mit Bleidioxid[3)] oder Mangandioxid[4)] entsteht in essigsaurer Lösung eine intensiv blaue Lösung, die 4,4'- Tetramethyldiaminobenzhydrol (Michlers Hydrol, MH, II) enthalten soll. Diese Färbung tritt auch bei der elektrolytischen Oxidation von AR auf.



AR=I



MH=II

---

1) C.Arnold u. C.Mentzel, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 1324 (1902)
2) C.Arnold u. C.Mentzel, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 2902 (1902)
3) R.Möhlau u. M.Heinze, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 358 (1902)
4) J.J.Trillat, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 136, 1205 (1901)
5a) J.Pinnow, Ber.dtsch.chem.Ges. 27, 3161 (1894)
b) F.Esherich u. M.Moest, Z.Elektrochem. 8, 849 (1902)
c) N.L.Weinberg u. H.R.Weinberg, Chem.Reviews 68, 449 (1968)

Auch organische Substanzen bilden mit AR farbige Produkte (Tab.1)

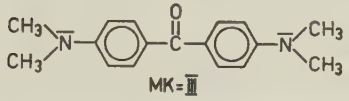
Substanz	Reaktionsprodukt
Tetrachlor-p-benzochinon (Chloranil)	- in der Kälte: eine indigoblaue, unbeständige Verbindung[6)7)8)] - in der Wärme: 4,4'- Tetramethyldiaminobenzophenon[6)] (Michlers Keton, MK, III)
1,3-Dinitrobenzol (m- DNB)	- granatrote Kristalle[8)9)]
4-Chlor-1,3-dinitrobenzol	- rotbraune Nadeln[10)]
1,3,5-Trinitrobenzol	- dunkelviolette Nadeln[8)9)]
2-Chlor-1,3,5-trinitrobenzol	- tiefschwarze Plättchen,die allmählich grün werden[10)]
2,4-Dinitrophenol	- bräunlichschwarze Kristallnadeln[8)10)]
Pikrinsäure	- strohgelbe Plättchen[10)]

Tabelle 1: Übersicht über einige Reaktionsprodukte von AR mit organischen Substanzen.

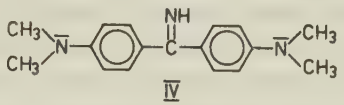
---

6) A.Kliegl, Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 1266 (1906)
7) F.Feigl, Analyt.Chim.Acta 13, 210 (1955)
8) R.Foster, Tetrahedron (London) 10, 96 (1960)
9) P.van Romburgh, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 7, 228 (1888)
10) P.Lemoult, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 135, 347 (1901)

In Gegenwart von Chinonen, Nitroverbindungen oder ähnlichen Oxidationsmitteln wird aus AR beim Erhitzen auf 150° im Ammoniakstrom 4,4'- Tetramethyldiaminobenzophenonimid (Auramin, IV) gebildet[11].



MK=III



IV

11) Beilsteins Handbuch der org. Chemie 13, 239 (1930)

1.1. Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die unterschiedlichen Farbreaktionen der Substanz des Arnoldschen Reagenzes mit Halogenen und einigen organischen Molekülen wie Chloranil und m-Dinitrobenzol zu untersuchen.

Dies soll vor allem im Vergleich mit entsprechenden Färbungen analoger Substanzen wie p-Phenylendiamin, Tetramethyl-p-phenylendiamin, Benzidin, Tetramethylbenzidin, Tetramethyldiaminobenzhydrol, Tetramethyldiaminodiphenylpropan und Leukomalachitgrün erfolgen.

2. Theoretischer Teil

2.1. Vorversuch

Da Arnold[1)2)] eine methanolische Lösung von AR (I) am geeignetsten hielt, wurde im Vorversuch eine methanolische Lösung von AR (10^{-2}Mol/ 100 ml MeOH abs.) tropfenweise mit einer methanolischen Bromlösung versetzt. An der Eintropfstelle bildet sich zunächst eine blaue Färbung aus. Nach dem Umschwenken ist die Lösung schwach rotviolett gefärbt. Bei weiterer Zugabe von Bromlösung ändert sich das Rotviolett über Blauviolett, Weinrot, Grünviolett, Olivgrün, Gelbgrün nach Braungelb. Der pH-Wert der Lösung (gemessen mit der Glaselektrode) erniedrigt sich von 7,5 auf 2.

Derselbe Versuch mit Chlorgas führt unter pH-Verminderung über eine kurz anhaltende Blaufärbung zu demselben Braungelb wie mit Brom.

Methanolische Jodlösung führt zu keiner solchen Farbskala, sondern es treten nur schmutziggrüne Farbtöne auf. Es läßt sich ein brauner Niederschlag abfiltrieren, das Filtrat ist rein blau.

Die in methanolischer Lösung auftretenden rotvioletten und blauen Farbtöne sind nur in neutralem Milieu beständig. Zugabe von Mineralsäure entfärbt die Lösung; bei Zusatz von Lauge tritt eine weiße Trübung auf.

Dieselben blauen Färbungen wie in Methanol treten auch in anderen polaren Lösungsmitteln wie Chloroform, Aceton oder Dichlormethan auf, während sich in unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Benzol und Dioxan Ausfällungen bilden, die bei Chlor und Brom blau, bei Jod braun sind.

2.1.1. Elektronenspektren der blauen Lösungen

Die blau gefärbten Lösungen, welche bei der Umsetzung von AR mit Chlor, Brom und Jod in Dichlormethan entstehen, zeigen ein Elektronenspektrum, welches sich vom Spektrum von

AR deutlich unterscheidet.

Das Elektronenspektrum einer Lösung von AR und Jod in Dichlormethan zeigt bei 267 und 304 nm Absorptionsmaxima der Tetrabase und bei 510 nm das Maximum von Jod. Zusätzlich tritt noch eine intensive Bande mit Maximum bei 613 nm auf (Abb.1).

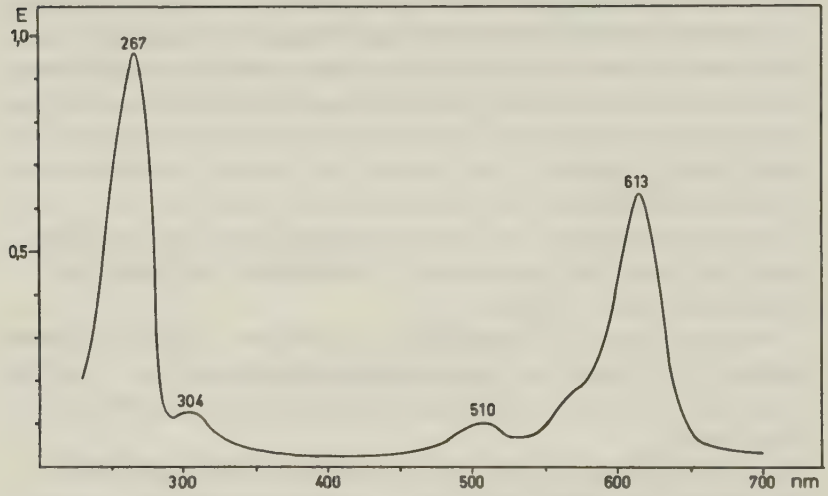


Abb.1 Elektronenspektrum von AR und Jod in Dichlormethan

Auch die Spektren von AR und Brom bzw. Chlor in Dichlormethan zeigen die Maxima von AR und ein zusätzliches intensives Maximum bei 613 nm (Abb.2).

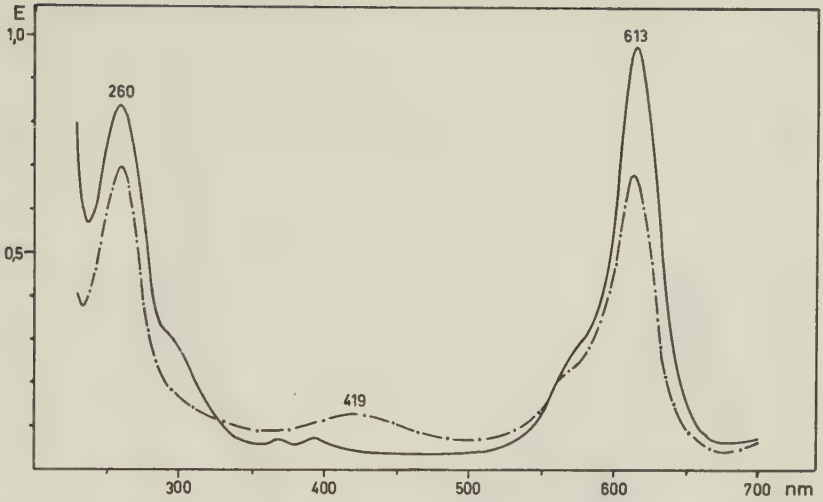


Abb.2 Elektronenspektren von —— AR und Brom bzw. —·— AR und Chlor in Dichlormethan.

Während sich die maximalen Blaufärbungen bei AR und Brom bzw. Chlor sehr schnell ausbilden, läßt sich die Zunahme der Farbintensität bei AR und Jod anhand des Elektronenspektrums deutlich verfolgen.

Nimmt man obiges Spektrum (Abb.1) nach 15, 40 und 60 Stdn. nochmals auf, so läßt sich feststellen, daß die Intensität der Bande bei 613 nm zunimmt. Entgegengesetzt weist das Maximum 267 nm fallende Tendenz auf. Zusätzlich erscheinen neue Banden mit Maxima bei 295 und 367 nm. Nach ungefähr 60 Stunden hat sich in der Reaktionslösung ein Gleichgewicht eingestellt. Die Extinktionen der Maxima ändern sich nur noch unwesentlich (Abb.3).

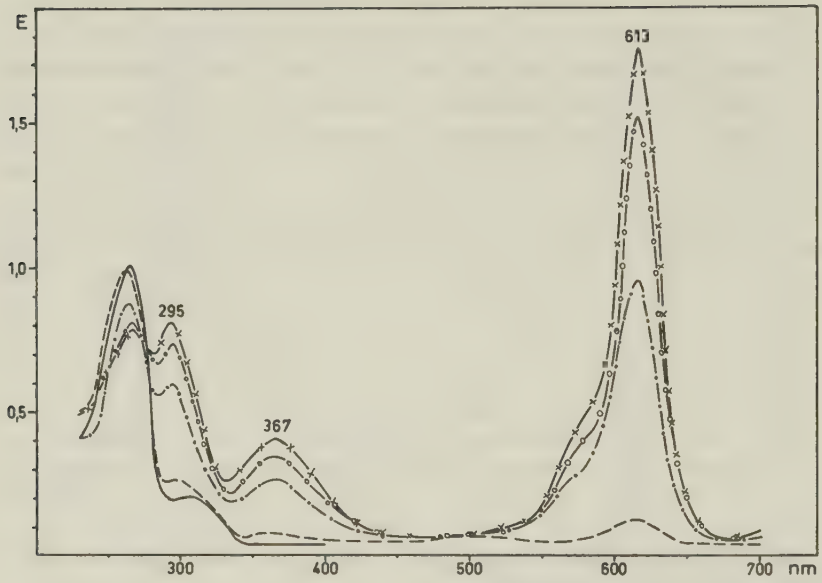


Abb.3 Elektronenspektren von AR + Jod: — — — nach Ansatz;
—•— nach 15 Stdn.; — ∘ — nach 40 Stdn.;
—×— nach 60 Stdn.

Bei Zusammengabe von AR und Jod im molekularen Verhältnis 1 : 10 fehlt nach 20 Stunden das Maximum bei 267 nm völlig (Abb.4).

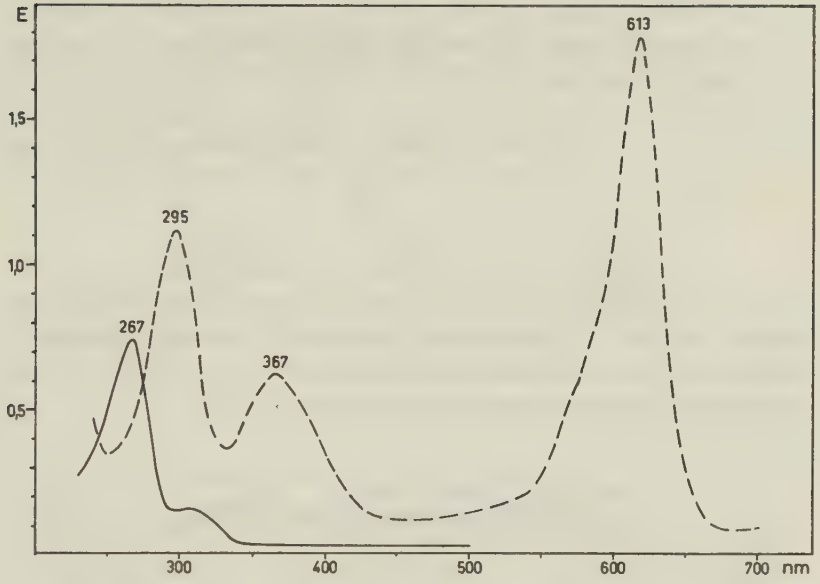


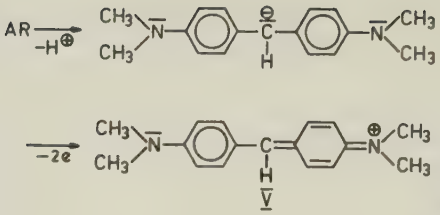
Abb.4 Elektronenspektren von: —— 0,06 mg AR/10,0 ml CH_2Cl_2; — — 0,04 mg AR/0,4 mg Jod/10,0 ml CH_2Cl_2 Messung nach 20 Stdn. Temperatur 20°

2.1.2. Deutungsmöglichkeiten der blauen Farbe

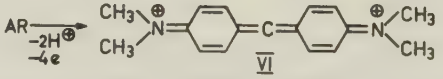
Nach der Literatur und nach dem Stande der chemischen Kenntnisse können die auftretenden blauen Färbungen folgendermaßen gedeutet werden:

I. Oxidation zu einem Kation mit Chinon-Imin-Struktur

a) Abspaltung eines Protons aus der Methylenbrücke von AR führt zur Ausbildung eines Anions, das sich durch Abgabe von 2 Elektronen stabilisiert (V).

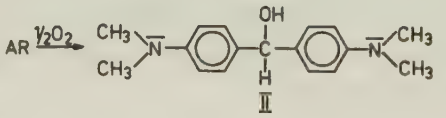


b) Nach E. Jungreis[12] ist die blaue Verbindung V sehr instabil und die Oxidation soll bis zur vollchinoiden Verbindung VI weitergehen, unter Verlust der blauen Farbe und Auftreten eines gelb-grünen Farbtones.



II. Oxidation zum 4,4'- Tetramethyldiaminobenzhydrol

Die Oxidation von AR in essigsaurer Lösung mittels Bleidioxid[3] oder Mangandioxid[4] soll zu 4,4'- Tetramethyldiaminobenzhydrol (Michlers Hydrol, II) führen.

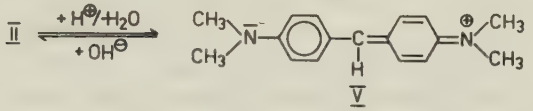


Die Umsetzung bleibt nicht auf der Stufe des farblosen

---

12) E.Jungreis u. J.Gedalia, Mikrochim.Acta 1960, 145

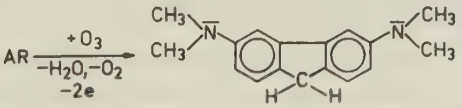
Hydrols stehen, sondern geht in saurem Milieu unter Abspaltung eines Hydroxidions bis zu dem blauen Farbsalz-Kation V weiter. In alkalischem Milieu ist der Diphenylmethanfarbstoff V nicht beständig und geht reversibel in das ungefärbte Carbinol II über.



V

III. Oxidation zum Tetramethyldiaminofluoren

Die methanolische Lösung von AR ergibt mit Ozon im Gegensatz zu den Grün- und Blaufärbungen mit anderen Oxidantien eine violette Färbung. Nach P. Koppe[13] verliert AR durch Ozoneinwirkung zwei Wasserstoffatome und geht über in farbloses Tetramethyldiaminofluoren (VII), das sich dann weiter in das Farbprodukt umlagern muß.



VII

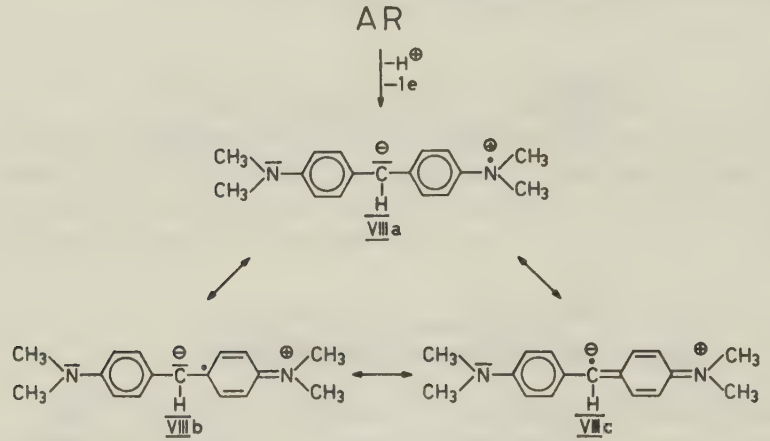
VII löst sich in Chloroform mit roter Farbe und besitzt ein Absorptionsmaximum bei 495 nm.

---

13) P.Koppe u. A.Muhle, Z.analyt.Chem. 210, 241 (1965)

IV. Bildung eines Radikal-Kations

Bei der Umsetzung von AR mit Halogenen vermutet Wizinger[14] Farbsalze mit Radikalionen-Struktur (VIIIa - c)



ESR-Messungen, wie sie bei den Umsetzungsprodukten von Benzidin bzw. Tetramethylbenzidin mit Brom und Jod[15] und bei den Umsetzungsprodukten von Tetramethyl-p-phenylendiamin mit Chloranil[16] durchgeführt worden sind, wurden von Wizinger nicht ausgeführt.

---

14) R.Wizinger u. R.Gross, Helv.chim.Acta 52, 411 (1952)
15) J.A.van der Hoek, J.H.Lupinski u. L.J.Oosterhoff Mol.phys. 3, 299 (1960)
16) W.Otting u. H.Kainer, Chem.Ber. 88, 1921 (1955)

V. Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe[17)18)]

Verbindungen mit einer niedrigen Ionisierungsenergie haben die Tendenz Elektronen abzugeben; sie sind Elektronen-Donatoren. Verbindungen mit einer hohen Elektronenaffinität haben dagegen die Tendenz zur Aufnahme von Elektronen; es sind Elektronen-Acceptoren.

Aromatische Molekülkomplexe lassen sich daher ganz allgemein als Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe (EDA-Komplexe) beschreiben. In diese Systematik lassen sich auch Komplexe aromatischer Verbindungen mit den Halogenen einbeziehen.

Wegen der nur geringen gegenseitigen Beeinflussung der Elektronensysteme der Komplexkomponenten läßt sich vorhersehen, daß im Elektronenspektrum der Komplexe die charakteristischen Absorptionsbanden der Komponenten - wenn auch in Lage und Intensität etwas modifiziert - erhalten sind.

Außerdem findet man in den Elektronenspektren fast aller EDA-Komplexe eine charakteristische Elektronenüberführungs-(CT)- Bande, die eine andere spektrale Lage hat als die Banden der Komponenten. Liegt diese für EDA-Komplexe typische CT-Bande im sichtbaren Teil des Spektrums, so tritt bei der Komplexbildung eine charakteristische Farbe auf.

Die CT-Absorptionsbanden sind durchweg bemerkenswert breit und ausnahmslos unsymmetrisch. Sie fallen auf der kurzwelligen Seite flacher ab, als auf der langwelligen.

Die Absorptionskurven der IR-Spektren von schwach polaren EDA-Komplexen lassen sich in guter Annäherung als additionelle Überlagerung der Spektren der jeweiligen Komponenten beschreiben. Zusätzliche Banden treten nicht auf. Es werden lediglich geringfügige Änderungen der Lage und relativen

---

17) G.Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961

18) R.Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, Academic Press, London-New York 1969

Intensität der Banden beobachtet, die jedoch im Rahmen der Unterschiede liegen, die auch durch Änderungen des Aggregatzustandes oder Kristallsystems bewirkt werden.

IR-Spektren von EDA-Komplexen mit ionischer Struktur zeigen dagegen beträchtliche Abweichungen von den Spektren der beiden Komponenten. Sie lassen sich in keinem Fall als eine Überlagerung der beiden Komponentenspektren auffassen.

Ist die Ionisierungsenergie des Donators genügend klein und die Elektronenaffinität des Acceptors groß genug, d.h. unterscheiden sich Donator und Acceptor stark in ihren Redoxpotentialen, so kann ein Elektron vollständig vom Donator zum Acceptor übergehen, was einer Oxidation des Donators gleichkommt. Bei solchen Elektronenübergängen spielen EDA-Komplexe die Rolle einer Zwischenstufe.

Die Übertragung eines Elektrons ist sehr weitgehend vom Lösungsmittel abhängig. So wird im Komplex Tetramethyl-p-phenylendiamin - Chloranil das Elektron nur in Lösungsmitteln mit genügend großer Dielektrizitätskonstante (z.B. Acetonitril) übertragen, während in Dioxan oder Benzol kein Elektronenübergang erfolgt[19].

EDA-Komplexe vom n,σ - Typ

Analog den in der Literatur beschriebenen EDA-Komplexen zwischen p-Phenylendiamin bzw. Tetramethyl-p-phenylendiamin und Jod[20] und den Komplexen zwischen Benzidin bzw. Tetramethylbenzidin und Brom oder Jod[21], könnten auch EDA-Komplexe zwischen AR als Donator und den Halogenen als Acceptor entstehen. Zudem sind EDA-Komplexe zwischen AR und Chloranil[22] bzw. aromatischen Polynitroverbindungen[18]

---

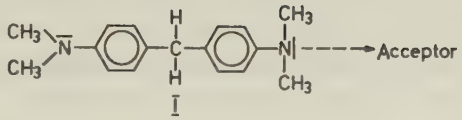
19) H.Kainer u. A.Überle, Chem.Ber. 88, 1147 (1955)

20) A.R.Forrester, Organic Chemistry of Stable Free Radicals Academic Press, London-New York 1968, S. 259

21) H.M.Buck, J.H.Lupinski u. L.J.Oosterhoff, Mol.Phys. 1, 196 (1958)

22) R.Foster, Tetranedron (London), 10, 96 (1960)

beschrieben worden.



I

Ein Vergleich der Ionisierungsenergien verschiedener aromatischer Amine mit AR und der Elektronenaffinitäten der Acceptoren untereinander zeigt, daß die Ionisierungsenergien der Donatoren alle in derselben Größenordnung liegen.

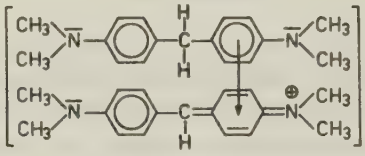
Die Elektronenaffinitäten der Acceptoren unterscheiden sich deutlicher. Typische Komplexbildner wie m-DNB und 1,3,5-TNB besitzen relativ kleine Ionisierungsenergien, während Chloranil und die Halogene hohe Ionisierungsenergien aufweisen (Tab.2).

Donator	I (eV)	Acceptor	E_A (eV)
AR	7,1	Chlor	1,3
p-Phenylendiamin	7,1 8,0	Brom	1,5
Tetramethyl-p-phenylendiamin	6,5	Jod	1,6
Dimethylanilin	7,3	Chloranil	1,4
p-Toluidin	7,6	1,3,5-TNB	0,7
		m-DNB	0,3

Tab.2 Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten verschiedener Donatoren und Acceptoren (nach R. Foster[18)25)]).

EDA-Komplexe vom π,π - Typ

Wird AR zu dem entsprechenden Chinon-Imin-Derivat oxidiert so könnte zwischen oxidiertem (Acceptor) und nicht oxidiertem (Donator) AR die Möglichkeit der Ausbildung eines π,π - EDA-Komplexes mit ionischer Struktur bestehen.



Beispiele für eine derartige Komplexbildung sind in der Literatur allerdings nicht beschrieben worden.

2.1.3. Bestimmung der maximalen Blaufärbung

Da sich aus dem Vorversuch ergab, daß die blaue Farbe der Lösungen nur innerhalb eines engen Bereiches der Halogenzugabe stabil ist, schien es uns wichtig, das Verhältnis AR zu Brom bzw. Jod, welches zu einer maximalen Extinktion im Absorptionsbereich 400 - 700 nm führt, zu ermitteln. In den Versuchen wurde dabei die Menge an AR konstant gehalten, der Brom- und Jodanteil variiert.

In Methanol wird sowohl bei der Umsetzung von AR mit Brom, als auch bei der mit Jod, ein Maximum der Blaufärbung der Lösungen erhalten. Wird der zu diesen Maxima führende Brom- bzw. Jodanteil weiter erhöht, so nimmt die Blaufärbung wieder sehr schnell ab; es tritt der schon im Vorversuch beschriebene braungelbe Farbton auf.

Das Maximum der blauen Farbe tritt bei AR/Brom bei einem molekularen Verhältnis AR : Br_2 = 1 : 0,8 auf, bei AR/Jod

ergibt sich das Verhältnis AR : J_2 = 1 : 0,7. Die Wellenlänge beträgt bei beiden Messungen in Methanol 605 nm (Abb.5).

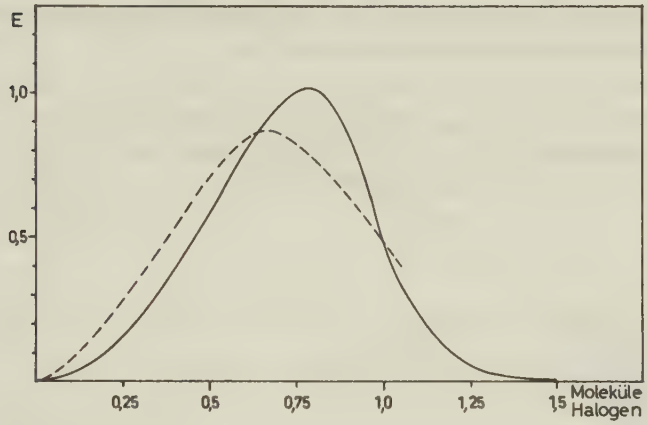


Abb.5 Maximale Blaufärbung in Methanol von —— AR/Brom und — — — AR/Jod.

Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen, daß je Molekül AR ungefähr 1,5 Atome Halogen gebraucht werden um zu einer maximalen Blaufärbung der Lösung zu führen. Ein Rückschluß auf die stöchiometrische Zusammensetzung eines etwaigen EDA-Komplexes kann aus diesen Messungen jedoch nicht gezogen werden, da schon Methanol allein mit Brom und Jod EDA-Komplexe der Zusammensetzung 2 Methanol : Br_2[23] bildet.

Dieselben Messungen in Dichlormethan, einem Lösungsmittel das mit den Halogenen keine Komplexbildung eingeht, ausgeführt, ergeben andere Werte. In Dichlormethan tritt das

---

23) C.K.Prout u. J.D.Wright, Angew.Chem. 80, 688 (1968)

Maximum der Blaufärbung schon bei kleineren Halogenmengen auf. Bei AR/Brom liegt dieses bei einem Verhältnis AR : Br_2 = 1 : 0,4, bei AR/Jod ist das Verhältnis nicht zu bestimmen. Das Maximum der Färbung ist etwa bei 1 : 3 Mol erreicht. Ein Verblassen der blauen Farbe ist selbst bei großem Jodüberschuß nicht zu beobachten (Abb.6).

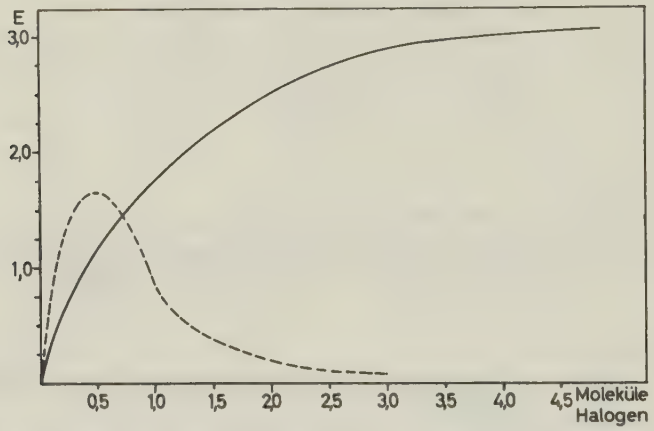


Abb.6 Maximale Blaufärbung in Dichlormethan von---AR/Brom und —— AR/Jod.

Am Beispiel eines EDA-Komplexes des Typs Stickstoffbase-Halogen (Triaethylamin - Jod) mit dem Stickstoff als Elektronendonator und dem Halogen als Acceptor (n,σ - Typ), zeigt Nagakura[24] das Auftreten eines isosbestischen Punktes bei 470 nm, welcher durch die Blauverschiebung der Jodbande infolge Komplexbildung von 520 nm nach 414 nm zustande kommt. Jod hat in Dichlormethan bei 510 nm ein Absorptionsmaximum. AR absorbiert in diesem Wellenlängenbereich nicht.

---

24) S.Nagakura, J.Amer.Chem.Soc. 80, 520 (1958)

Tritt beim Zusammengeben beider Substanzen Komplexbildung auf, so müßte die Jodbande von 510 nm nach kürzeren Wellenlängen verschoben werden, unter Ausbildung eines isosbestischen Punktes. Abb.7 zeigt das Elektronenspektrum der Mischungen von AR und Jod mit einer festen Konzentration an Jod und einer variierenden Konzentration an AR. Außer der Bande mit Maximum bei 613 nm treten neue Banden bei 367 und 295 nm auf. Die Intensität aller drei Banden nimmt mit wachsender Konzentration an AR zu. Bemerkenswert ist die Bildung eines isosbestischen Punktes bei etwa 475 nm (Abb.7 und 8).

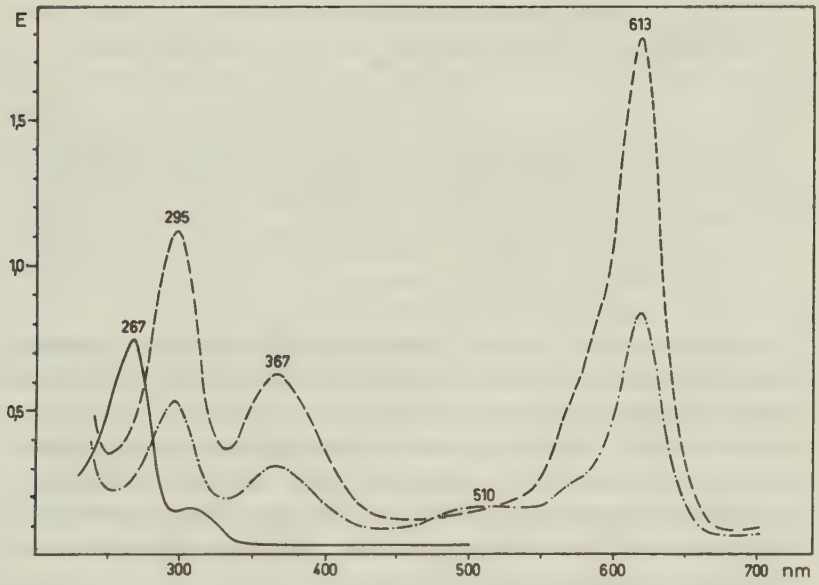


Abb.7 Elektronenspektrum von —— 0,06 mg AR/10,0 ml CH_2Cl_2; —·— 0,02 mg AR/0,41 mg Jod/10,0 ml CH_2Cl_2; — — — 0,04 mg AR/0,41 mg Jod/10,0 ml CH_2Cl_2

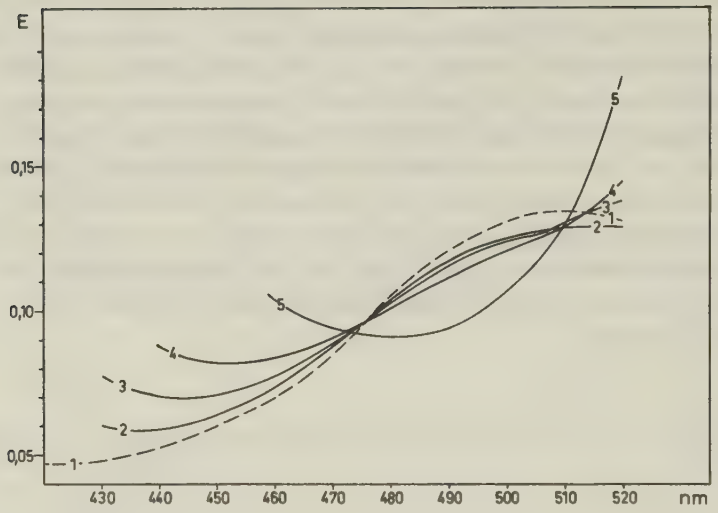


Abb.8 Isosbestischer Punkt 475 nm. Die Konzentration an Jod beträgt 1,64 x 10^{-4} Mol/L. Die Konzentrationen an AR sind 0, 0,79 x 10^{-5} Mol/L, 1,7 x 10^{-5} Mol/L, 2,57 x 10^{-5}Mol/L, 6,7 x 10^{-5} Mol/L für die Kurven 1, 2, 3, 4 und 5.

Auffallend ist in Abb.7 das Fehlen der Absorptionsbande von AR mit Maximum bei 267 nm. Im Hinblick auf die Theorie der EDA-Komplexe könnte das Spektrum folgendermaßen gedeutet werden: durch Komplexbildung zwischen AR und Jod wird die Jodbande von 510 nm nach 367 nm blauverschoben, während die Bande von AR von 267 nm nach 295 nm rotverschoben wird. Als CT-Bande könnte eventuell die Bande bei 613 nm angesehen werden.

2.2. Struktur der Umsetzungsprodukte

2.2.1. Allgemeines

Um die Frage nach der Struktur der Umsetzungsprodukte von AR mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod, mit Chloranil und m-DNB klären zu können, wurden in einer Reihe von Umsetzungen sowohl Oxidationsprodukte als auch EDA-Komplexe von AR hergestellt. Von den Reaktionsprodukten wurden UV- und IR-Spektren aufgenommen und, soweit möglich, physikalische Konstanten ermittelt.

2.2.2. Umsetzung von AR mit Chloranil und m-DNB

R. Foster[22] gibt als Reaktionsprodukte der Umsetzungen von AR mit Chloranil und m-DNB EDA-Komplexe an, mit Absorptionsmaxima von 730 nm[25] (AR/Chloranil in CCl_4) bzw. 425 nm (AR/m-DNB in Cyclohexan).

Das Umsetzungsprodukt von AR mit Chloranil wurde durch Zusammengeben kalt gesättigter benzolischer Lösungen von AR und Chloranil als dunkelblaues, kristallines Pulver mit Schmelzpunkt 126-130° erhalten. Es löst sich sowohl in Methanol als auch in Dichlormethan mit intensiv blauer Farbe, in unpolaren Lösungsmitteln ist es unlöslich.

Da diese Substanz in CCl_4 unlöslich ist, kann es sich nicht um den von Foster[25] beschriebenen EDA-Komplex handeln. Versuche, ein in CCl_4 bzw. Cyclohexan lösliches Umsetzungsprodukt herzustellen, schlugen fehl.

Das Elektronenspektrum von AR/Chloranil in Dichlormethan (Abb.9) zeigt auffallenderweise dasselbe Maximum wie AR/Jod bei 613 nm. Ob die weiteren Maxima bei 272, 305, 370 und 393 nm als die durch Komplexbildung nach längeren Wellenlängen verschobenen Maxima von AR und Chloranil anzusehen sind, läßt sich anhand des Elektronenspektrums nicht klären.

---

25) R.Foster, Nature 181, 337 (1958)

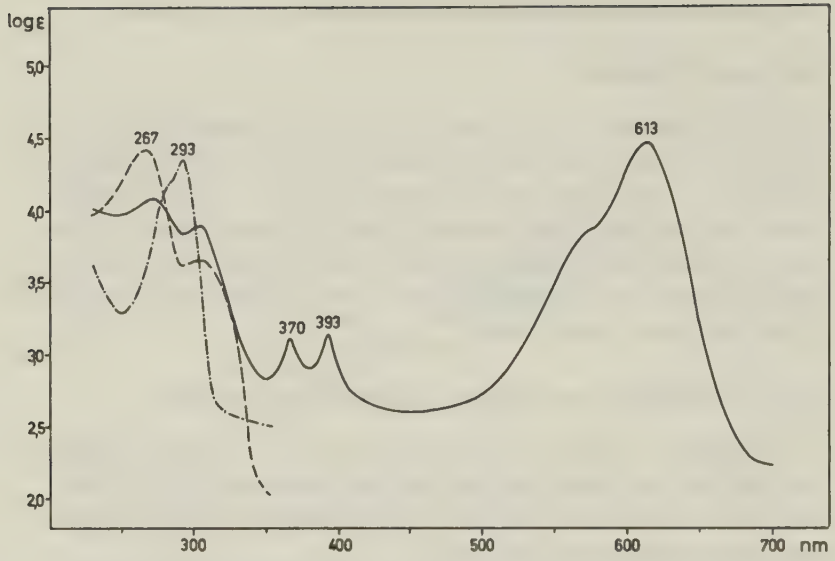


Abb.9 Elektronenspektren von – – – AR, —·— Chloranil, und ——— AR/Chloranil in Dichlormethan.

Werden AR und m-DNB in äquimolarer Menge in wenig siedendem Aethanol gelöst, so scheidet sich beim Abkühlen der Lösung ein tiefrot gefärbtes Produkt aus. Durch Umkristallisation aus Cyclohexan erhält man dunkelrote Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 74°. Die Kristalle lösen sich in n-Hexan mit gelbbrauner Farbe. In Methanol und Dichlormethan scheint Zersetzung der Substanz einzutreten.

Im DC mit Chloroform als Fließmittel zersetzt sich die Substanz ebenfalls. Es treten die Flecke von AR und m-DNB auf (Tab.15).

Das Elektronenspektrum in n-Hexan (Abb.10) läßt sich als typisches Spektrum eines nichtionischen EDA-Komplexes deuten. Bei 431 nm tritt eine unsymmetrische Bande auf, welche als CT-Bande anzusehen ist. Unverändert sind bei 228 und 261 nm die Maxima der Ausgangssubstanzen AR und m-DNB vorhanden.

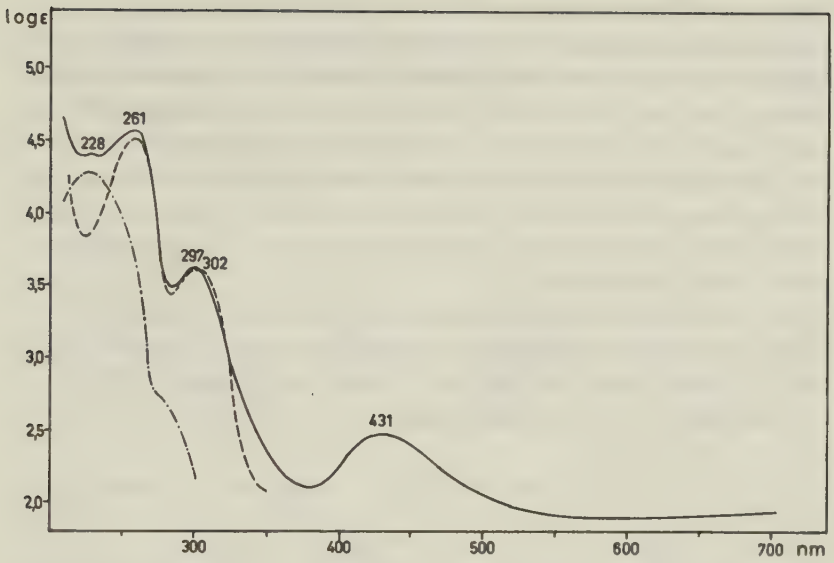


Abb.10 Elektronenspektren von — — — AR, —·—·— m-DNB und ——— AR/m-DNB in n-Hexan.

Mit der Theorie der EDA-Komplexe im Einklang steht die Beobachtung, daß in polaren Lösungsmitteln wie Methanol und Dichlormethan der Komplex zerstört wird. Im Elektronenspektrum des Komplexes mit Dichlormethan als Lösungsmittel ist eine CT-Bande nicht zu erkennen. Es tritt lediglich die Bande von AR auf.

2.2.3. Charakterisierung der Umsetzungsprodukte von AR mit Chlor, Brom und Jod

Wird eine Lösung von AR in n-Heptan mit den Halogenen versetzt, so treten sofort Niederschläge auf, die bei der Umsetzung mit Chlor und Brom blau, bei der mit Jod jedoch dunkelbraun sind. Nach dem Trocknen bilden AR/Chlor und AR/Brom hygroskopische, nicht ganz dc-reine Substanzen(Tab. 15). Die dunkelbraune Ausfällung AR/Jod konnte durch Um-

fällung aus Dichlormethan bei -40° kristallin erhalten werden. Die so erhaltene Substanz besteht aus dunkelgrünen Blättchen bzw. schwarzen Kristallnadeln mit bronzefarbenem Glanz. Sie ist in polaren Lösungsmitteln mit blaugrüner bzw. blauer Farbe löslich. In unpolaren Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich. Eine Ausnahme bildet Benzol, worin sich geringe Mengen der Substanz ebenfalls blau lösen. Das Produkt ist chromatographisch rein (Tab.15). Der Schmelzpunkt liegt bei 155-157°.

Die Elektronenspektren aller drei Substanzen weisen in Übereinstimmung miteinander ein Maximum bei 613 nm auf. Die log ε - Werte sind von AR/Jod (5.04) über AR/Brom (3.08) bis AR/Chlor (1.86) stark abfallend (Abb.11 und 12).

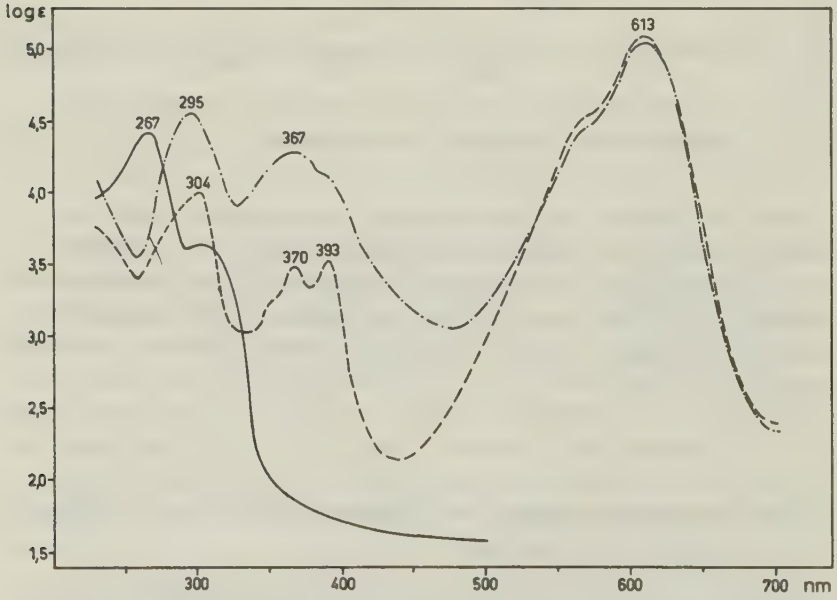


Abb.11 Elektronenspektren von —— AR, —·— AR/Jod und — — — AR-Imonium-Perchlorat in Dichlormethan.

Bei den Absorptionskurven von AR/Chlor und AR/Brom sind die Maxima bei 260 nm bemerkenswert. Vergleicht man mit dem Spektrum von AR-Dihydrobromid, so scheinen sie analogen Verbindungen anzugehören (Abb.12).

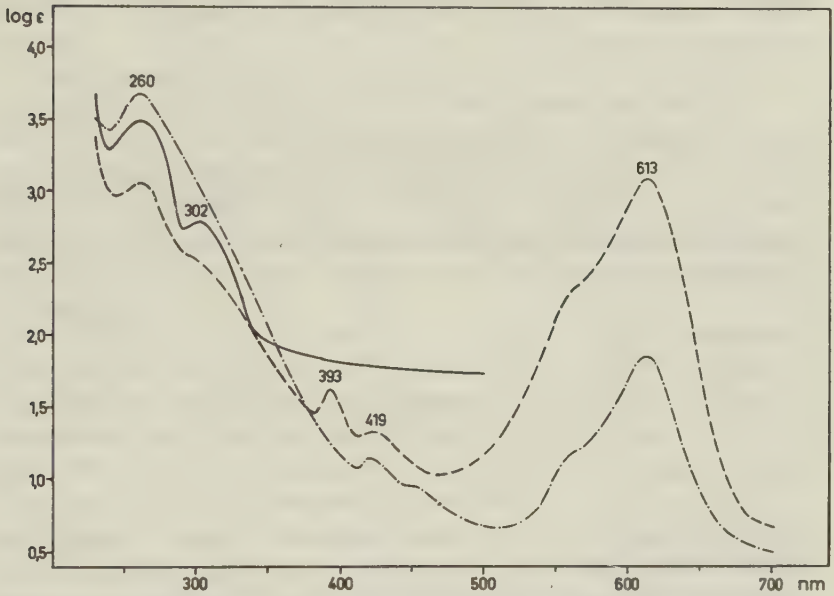
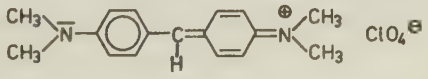


Abb.12 Elektronenspektren von ——— AR-Dihydrobromid, —·— AR/Chlor und — — — AR/Brom in Dichlormethan.

2.2.4. Charakterisierung von AR-Imonium-Perchlorat

Als definiertes Oxidationsprodukt von AR mit Chinon-Imin-Struktur läßt sich aus Michlers Hydrol (II) AR-Imonium-Perchlorat (IX) gewinnen.



IX

AR-Imonium-Perchlorat kristallisiert aus Aethanol in blauen, kupferglänzenden Kristallnadeln mit einem Schmelzpunkt von 161-165°. Die Kristalle sind dc-rein (Tab.15). Sie sind in polaren Lösungsmitteln mit intensiv blauer Farbe gut löslich. Neben Maxima bei kleinerer Wellenlänge weist das Elektronenspektrum in Dichlormethan ein Hauptmaximum bei 613 nm auf (Abb.11).

2.2.5. Vergleich der Elektronenspektren

	220-280 nm	280-360 nm	360-400 nm	400-600 nm	613 nm	LM
AR+Chlor	260			419	613	a
AR+Brom	260		368 393	419	613	a
AR+Jod		295	367 393^{s}		613	a
AR+Chloranil	272	305	366 393		613	a
AR-Imonium-perchlorat		304	370 393		613	a
AR·m-DNB	228 261 262	297 300		431		b a
AR (I)	267 261	304 302				a b
AR-Dihydro-bromid	262	302				a

a: Dichlormethan b: n-Hexan s=Schulter

Tab.3 Übersicht über die Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte von AR

Bei einem Vergleich der Elektronenspektren aller Umsetzungsprodukte von AR lassen sich dem Spektrum von AR·m-DNB als geschlossene Einheit die Spektren von AR·Chlor, AR·Brom, AR·Jod, AR·Chloranil und AR-Imonium-Perchlorat gegenüberstellen. Besonders auffallend sind hier die gemeinsamen Maxima bei 613 nm, sowie jene im Bereich 360-400 nm und bei 419 nm.

Gegenüber diesen Spektren zeigt das Spektrum von AR·m-DNB grundlegende Unterschiede. Das auffallendste Merkmal ist das Fehlen der Bande bei 613 nm. Ferner ist die Bande von AR mit Maximum bei 261 nm unverändert erhalten, von dieser überlagert die Bande von m-DNB mit Maximum bei 228 nm. Zusätzlich zu diesen Absorptionsbanden tritt eine neue Bande bei 431 nm auf, die als CT-Bande des EDA-Komplexes gedeutet werden muß.

AR-Imonium-Perchlorat (IX) stellt das definierte Oxidationsprodukt von AR dar. Die Absorptionsbande 613 nm im Elektronenspektrum ist dem Chinon-Imin Elektronensystem zuzuordnen.

Da auch die Verbindungen AR·Chlor, AR·Brom, AR·Jod und AR·Chloranil übereinstimmend dieselben Maxima aufweisen, müssen diese ebenfalls einem Chinon-Imin-System zugehörig gedeutet werden. Daß es sich bei diesen Banden nicht um die CT-Banden eines EDA-Komplexes handeln kann, wird verständlich, wenn man beachtet, daß die Lage der CT-Bande sowohl von der Stärke des Donators, als auch von der Elektronenaffinität des Acceptors abhängig ist. Bei gleichem Donator müssen also die Elektronenaffinitäten der Acceptoren alle denselben Betrag besitzen, um die CT-Bande bei gleicher Wellenlänge erscheinen zu lassen.

Da jedoch die Elektronenaffinität in der Reihe Jod > Brom > Chloranil > Chlor von 1,6 eV bis 1,3 eV abfällt (Tab.2, S.15), muß selbst diese geringe Differenz von 0,3 eV zu einer deutlichen Verschiebung des Maximums der CT-Bande nach kürzeren Wellenlängen führen.

Ein Beispiel hierfür liefern die EDA-Komplexe von AR·m-DNB und AR·1,3,5-TNB. Die Differenz der Elektronenaffinität der Acceptoren m-DNB und 1,3,5-TNB beträgt 0,4 eV. Dieser Unterschied bewirkt eine Verschiebung der CT-Bande um 75 nm (AR·m-DNB absorbiert bei 425 nm, AR·1,3,5-TNB bei 500 nm in Cyclohexan).

Die bei AR-Imonium-Perchlorat, AR·Chloranil und AR·Brom vorhandenen Nebenmaxima im Bereich 366-370 nm und bei 393 nm konnten nicht gedeutet werden. Es ist möglich, daß auch bei AR·Jod unter dem breiten Nebenmaximum bei 367 nm und der Schulter bei 393 nm ebenfalls diese Maxima liegen.

Die Maxima 295 und 367 nm der Verbindung AR·Jod müssen der Absorption des J_3^--Ions zugeordnet werden[26)27)]. Abb.13 zeigt dies deutlich.

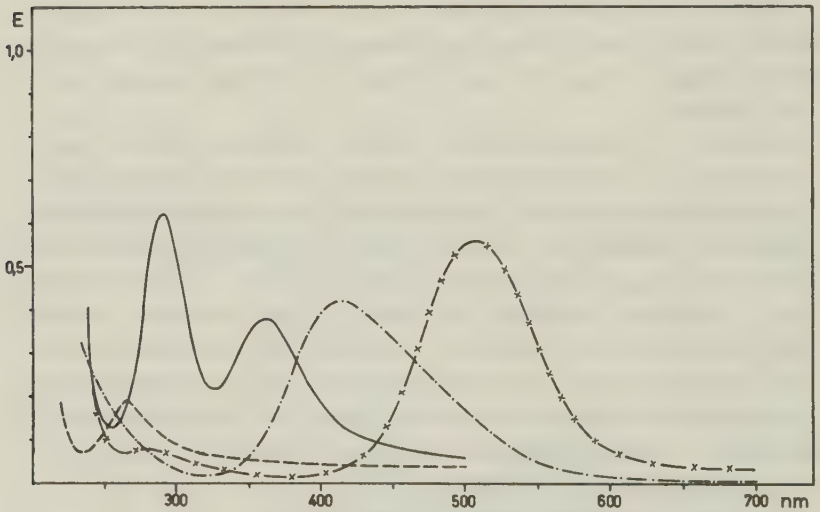


Abb.13 Elektronenspektren von —×— Jod, —·— Brom, —— J_3^--Ion, — — — Br_3^--Ion in Dichlormethan.

26) R.E.Buckles, J.P.Yuk u. A.I.Popov, J.Amer.chem.Soc. 74, 4379 (1952)

27) A.D.Autrey u. R.E.Connick, J.Amer.chem.Soc. 73, 1842 (1951)

2.2.6. Vergleich der IR-Spektren

Die IR-Spektren der genannten Umsetzungsprodukte von AR lassen sich durch Vergleich untereinander in drei Gruppen aufteilen (Abb.14 bis 16).

A) Die IR-Spektren des Dihydrobromid-Salzes von AR, von AR·Chlor und AR·Brom (Abb.14a-c) zeigen übereinstimmend Salzbanden des quartären aromatischen Amins bei 2300-2600 cm^{-1}. Auch im Vergleich der übrigen Banden zeigt sich Übereinstimmung der Spektren.

B) Die IR-Spektren der Verbindungen AR·Jod, AR·Chloranil und AR-Imonium-Perchlorat sind untereinander äußerst ähnlich (Abb.15a-c). Die auffallendsten Merkmale im Vergleich zum Spektrum von AR (Abb.16b) sind 1) das Fehlen der C=C-Valenzschwingung des Aromaten bei 1610 cm^{-1}, 2) das Fehlen der Bande des disubstituierten aromatischen Amins bei 1340 cm^{-1} und 3) das Auftreten zweier neuer breiter Banden bei etwa 1400 cm^{-1} und 1150 cm^{-1}.

C) Das Spektrum von AR·m-DNB läßt sich als additionelle Überlagerung der Spektren von AR und m-DNB darstellen (Abb.16a-c).

Alle Banden der C=C-Valenzschwingungen sind im Spektrum 16a erhalten, Banden der C-NO_2-Valenzschwingung treten bei 1340 und 1530 cm^{-1} auf (bei m-DNB 1345 und 1535 cm^{-1}).

In keinem Fall treten zusätzliche Banden auf; Bandenverschiebung läßt sich nicht feststellen. Spektrum 16a läßt sich als Beweis für eine EDA-Komplexbildung bei AR·m-DNB anführen.

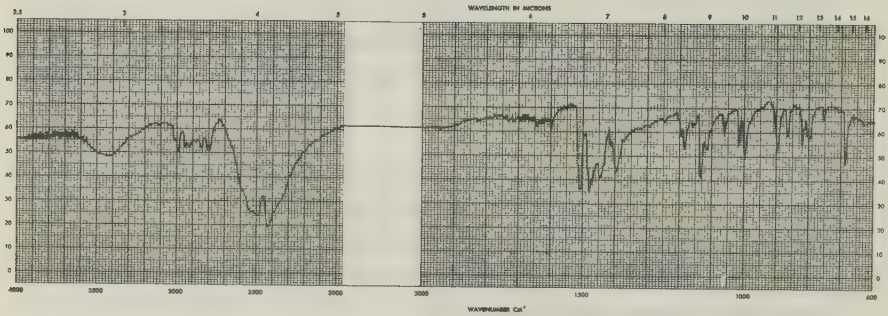


Abb.14a IR-Spektrum (KBr) von AR-Dihydrobromid

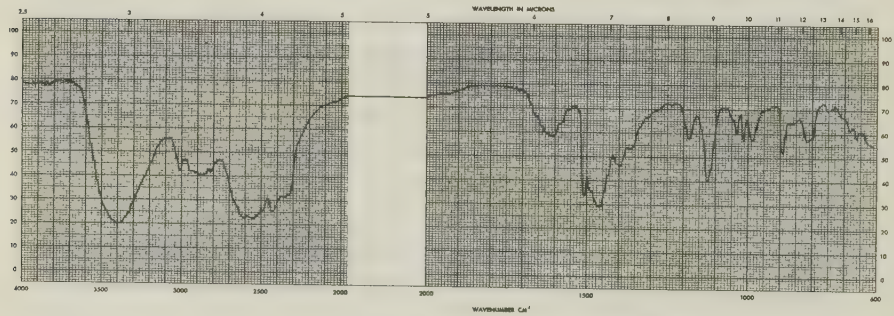


Abb.14b IR-Spektrum (KBr) von AR·Brom

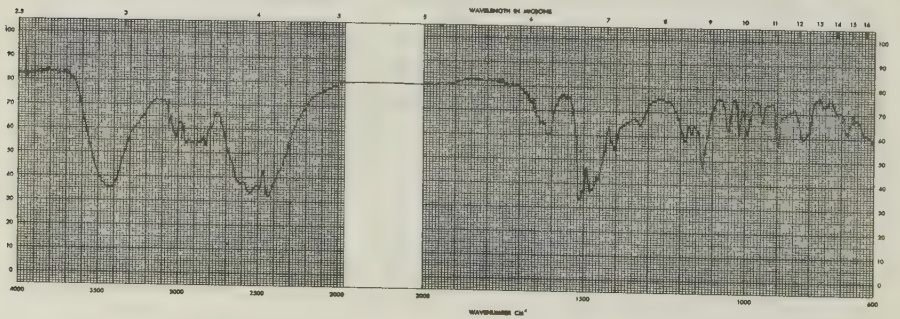


Abb.14c IR-Spektrum (KBr) von AR·Chlor

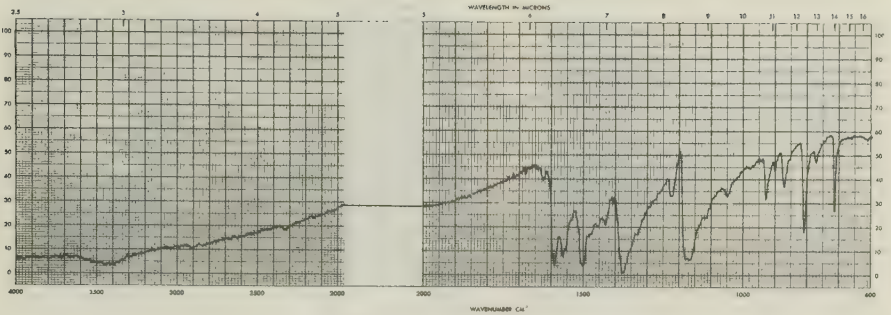


Abb.15a IR-Spektrum (KBr) von AR·Jod

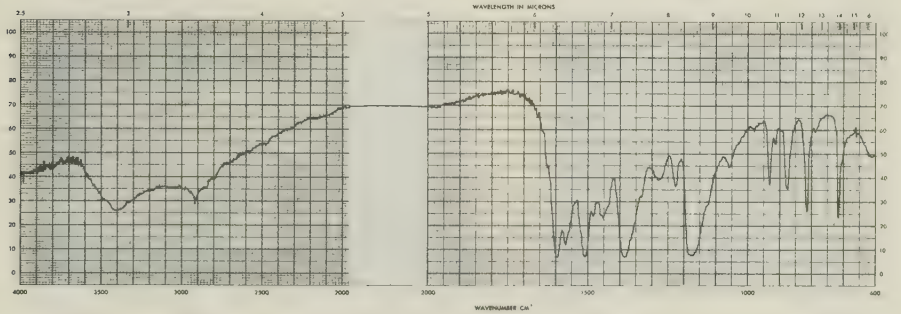


Abb.15b IR-Spektrum (KBr) von AR·Chloranil

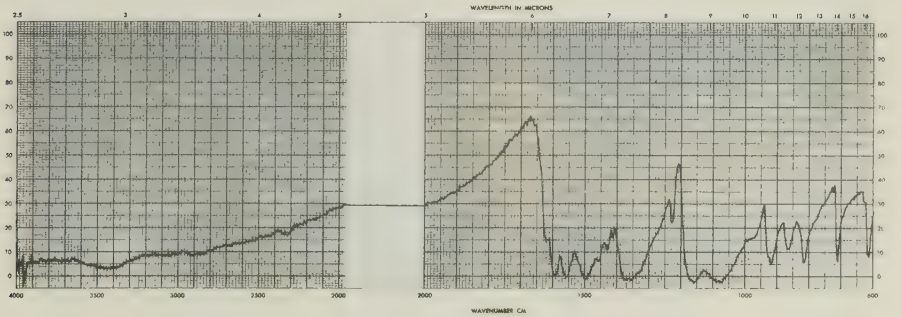


Abb.15c IR-Spektrum (KBr) von AR-Imonium-Perchlorat

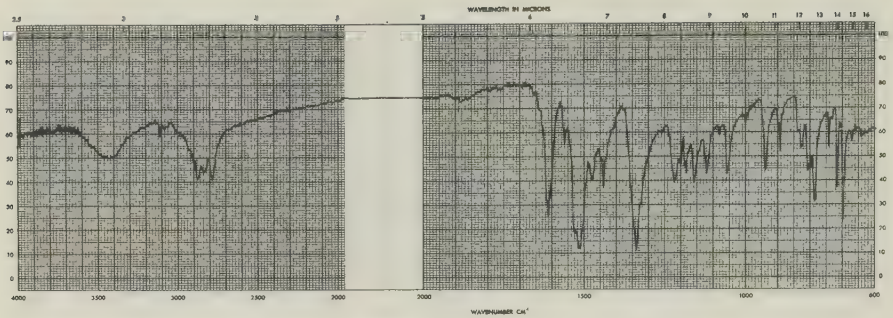


Abb.16a IR-Spektrum (KBr) von AR·m-DNB

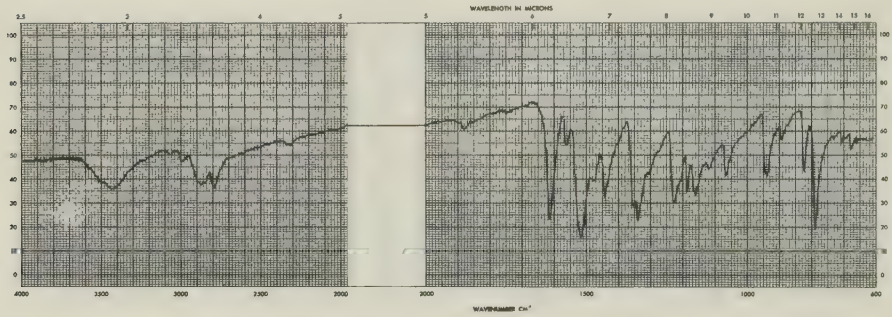


Abb.16b IR-Spektrum (KBr) von AR (I)

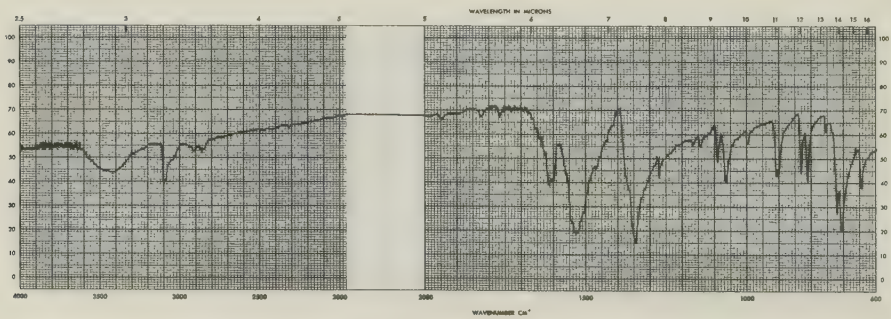


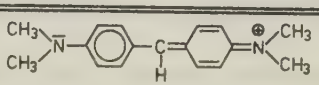
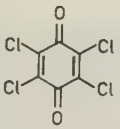
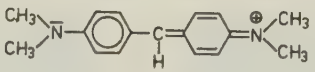
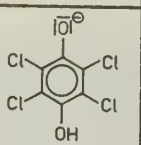
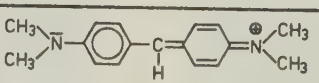
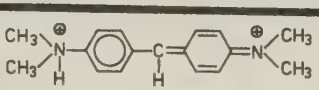
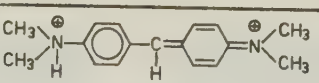
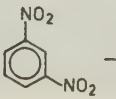
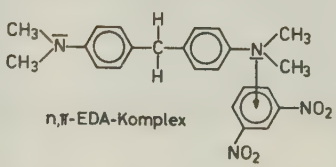
Abb.16c IR-Spektrum (KBr) von m-DNB

Substanz (in KBr)	Wellenzahlen-Bereich (cm^{-1})											
	2600-2300	1650-1440						1440-1100				
AR·Dihydrobromid	2600-2300											1130
AR·Chlor	2600-2300											1130
AR·Brom	2600-2300											1130
AR·Jod			1590	1570		1500	1450	1380		1170		
AR·Chloranil			1600	1570		1510	1450	1385		1175		
AR·Perchlorat			1590	1570		1500	1450	1370		1160		
AR·m-DNB		1610		1560	1530	1512	1440		1340			
AR		1610		1560		1520	1445					
m-DNB		1610			1535				1345			

Tab.4 Übersicht über die wichtigsten Banden der IR-Spektren der Umsetzungsprodukte

2.2.7. Struktur der Umsetzungsprodukte

Den bei der Reaktion von AR mit Chlor, Brom, Jod und Chloranil erhaltenen Umsetzungsprodukten muß auf Grund ihrer Elektronen- und IR-Spektren eine dem AR-Imonium-Perchlorat (IX) analoge Struktur zugeordnet werden.

Umsetzung von AR mit:	Formel der Umsetzungsprodukte: Kation	Anion	
J_2 →	 Kation V	$J_3^{\ominus}$	XII
 →	 Kation V		XIII
von MH mit $HClO_4$ →	 Kation V	$ClO_4^{\ominus}$	IX
Cl_2 →	 Kation Va	$2Cl^{\ominus}$	X
Br_2 →	 Kation Va	$2Br^{\ominus}$	XI
 →	 n,π-EDA-Komplex		XIV

Tab.5 Übersicht über die von AR gebildeten Umsetzungsprodukte.

Die Halogene und Chloranil wirken als Oxidationsmittel, AR wird zu dem entsprechenden Chinon-Imin oxidiert. Ein EDA-Komplex zwischen AR und Chloranil wie er von Foster[22] beschrieben wird, konnte nicht nachgewiesen werden.

2.2.8. Reaktionsweg

Ob der Reaktionsmechanismus der Oxidation über einen intermediär gebildeten EDA-Komplex verläuft, läßt sich nach vorliegenden Ergebnissen nicht klären. Ist dies jedoch der Fall, so muß die Ionenbildung gegenüber der Komplexbildung sehr stark begünstigt sein, d.h. Donator und Acceptor müssen sich in ihren Elektronenaffinitäten stark unterscheiden.

Prinzipiell sind solche ionenbildenden Vorgänge mit EDA-Komplexen als Vorstufe möglich und z.B. bei der Umsetzung von Tetramethyl-p-phenylendiamin mit Chloranil beschrieben worden[19)28)].

Die Annahme eines EDA-Komplexes zwischen AR und den Halogenen als einleitender Schritt zur Ionenbildung führt zu folgendem Reaktionsschema (Abb.17).

Ausbildung eines n,σ - EDA-Komplexes zwischen I als Donator und den Halogenen als Acceptor führt als reaktionseinleitender Schritt zu dem EDA-Komplex Ia.

Durch Abspaltung eines Elektrons und Protons aus Ia bildet sich das instabile Radikal Ib. Elektronenspinresonanz konnte nicht gemessen werden.

Abspaltung eines Elektrons aus Ib bewirkt Stabilisierung und Ausbildung des Chinon-Imins V. Formal ist der Übergang von Ia zu V einer Hydridion-Abspaltung gleichzusetzen.

Der bei der Umsetzung mit Brom und Chlor auftretende Brom- bzw. Chlorwasserstoff bildet mit V die entsprechenden Salze Va wie sich aus den IR-Spektren deutlich erkennen läßt.

---

28) R.Foster u. T.J.Thomson, Trans.Faraday Soc. 58, 860 (1962)

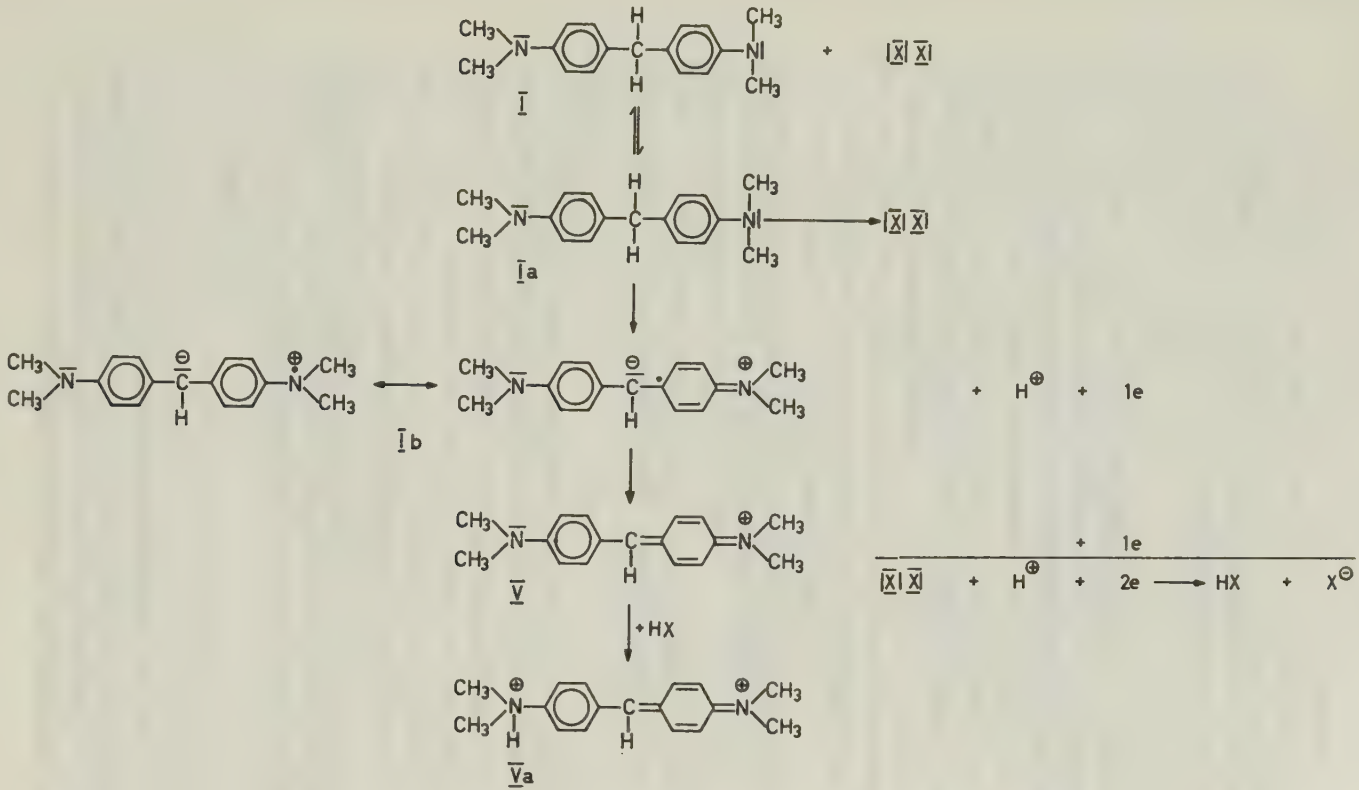


Abb.17 Reaktionsmechanismus der Oxidation von AR durch Halogene

2.2.9. Reduktion von AR-Imonium-Jodjodid (XII)

Wird AR durch die Halogene bzw. Chloranil zum Chinon-Imin oxidiert, so muß durch Reduktion wieder der Leukofarbstoff AR zurückgebildet werden. Auf Grund dieser Überlegung wurde versucht den Farbstoff XII mit Zn/HCl zu reduzieren.

Es konnte durch Reduktion eine farblose Lösung erhalten werden, aus der nach Alkalisieren und Ausschütteln mit Aether eine leicht gelb gefärbte Substanz gewonnen wurde. DC-Analyse des reduzierten Produktes zeigt, daß sich bei der Reduktion AR mit einer geringen Verunreinigung an II zurückgebildet hat (Abb.18). II zeigt sich auch an der auftretenden Blaufärbung beim Lösen des Reduktionsproduktes in Aethanol oder Eisessig.

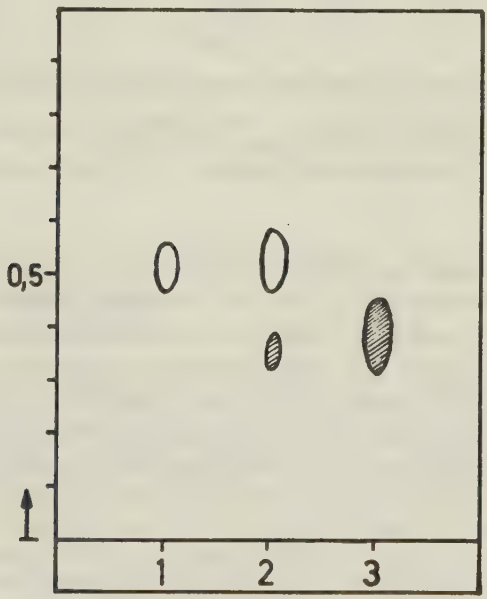


Abb.18 Schematisches DC von AR (1), reduz. AR-Imonium-Jodjodid (2) und Michlers Hydrol (II) (3); Fließmittel B ($CHCl_3$/MeOH 9+1); Kieselgel HF 254 "Merck" als Adsorbens.

Das Elektronenspektrum von reduziertem XII zeigt deutlich Absorptionsmaxima bei 267 und 304 nm, wie sie auch bei AR auftreten. Michlers Hydrol (II) zeigt dagegen ein Absorptionsmaximum bei 272 nm und eine Schulter bei 310 nm (Abb. 19). Die log ε - Werte sind bei reduziertem XII etwas geringer als bei AR (Tab.6).

Substanz	λ nm	log ε
AR	267	4.41
	304	3.64
reduz. XII	267	4.38
	304	3.60
II	272	4.48
	310	3.73^{s}

Tab.6 Übersicht über λ_{max}- und log ε - Werte von AR, reduz. XII und Michlers Hydrol (II) in Dichlormethan.

Die IR-Spektren (KBr-Presslinge) von reduziertem XII sind nicht aussagekräftig, da eine etwaige OH-Bande von II bei 3600 cm^{-1} wegen der ebenfalls in diesem Bereich liegenden Wasserbande des KBr nicht erkannt werden kann.

In $CHCl_3$ aufgenommen gibt das Spektrum keinen Hinweis auf vorhandene OH-Banden. Die IR-Spektren von AR und reduziertem XII sind in diesem Lösungsmittel identisch.

Die Elementaranalyse der Substanz ergibt, auf AR bezogen, Werte welche für die Rückbildung von AR sprechen.

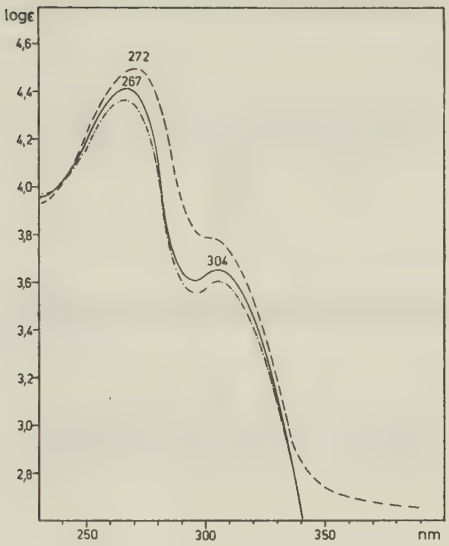


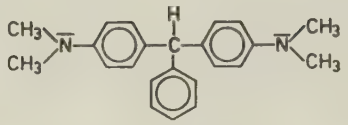
Abb.19 Elektronenspektren von —— AR, —·— reduz. XII, und ——— II, gemessen in Dichlormethan.

2.3. Vergleichssubstanzen

Eine Reihe von Substanzen die mit AR in Struktur und chemischem Verhalten vergleichbar sind, geben mit den Halogenen, Chloranil und m-DNB Färbungen bzw. Ausfällungen. Teilweise ist bei diesen Stoffen EDA-Komplexbildung beschrieben.

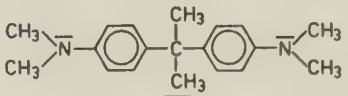
Für das Verständnis der Reaktionen von AR ist es wichtig, darüber Kenntnisse zu besitzen wie die Umsetzungen mit folgenden Substanzen verlaufen:

a) Leukomalachitgrün (LMG, XV)



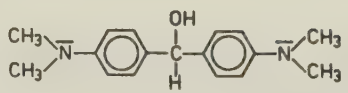
XV

b) Tetramethyldiaminodiphenylpropan (TMP, XVI)



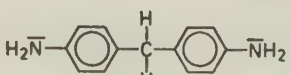
XVI

c) Michlers Hydrol (MH, II)



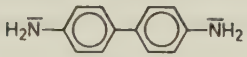
II

d) Diaminodiphenylmethan (DDM, XVII)

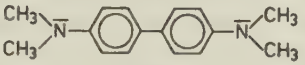


XVII

e) Benzidin (XVIIIa) und Tetramethylbenzidin (TMB, XVIIIb)



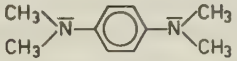
XVIIIa



XVIIIb

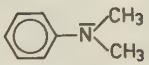
f) p-Phenylendiamin (PhD, XIXa) und Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD, XIXb)

XIXa



XIXb

g) Dimethylanilin (DA, XX)



XX

2.3.1. Allgemeines zu den Umsetzungen mit Vergleichssubstanzen

Bei den im folgenden behandelten Umsetzungen wurden jeweils äquimolare Mengen Vergleichssubstanz und Reagens bei bei 25° umgesetzt. Soweit es die Löslichkeit der verwendeten Substanzen erlaubte, wurde mit den Halogenen in getrocknetem n-Heptan, mit Chloranil in getrocknetem Benzol gearbeitet. Die Komplexe mit m-DNB wurden teils

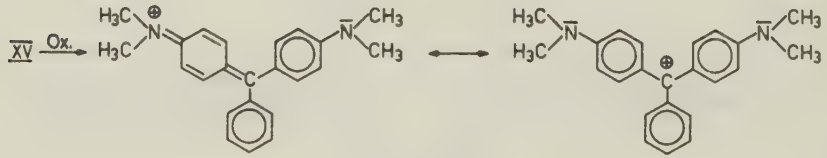
durch Zusammenschmelzen der beiden komplexbildenden Komponenten, teils durch Kristallisation aus Aethanol gewonnen.

Die entstandenen Ausfällungen wurden abgesaugt, mit dem verwendeten Lösungsmittel nachgewaschen und getrocknet. Elektronen- und IR-Spektren wurden sofort nach dem Trocknen aufgenommen.

2.3.2. Reaktionen mit Leukomalachitgrün (LMG, XV)

Austausch eines Wasserstoffes der Methylengruppe in AR durch einen Phenylrest führt zu LMG.

LMG stellt die sehr leicht oxidierbare Leukoform des Triphenylmethanfarbstoffes Malachitgrün (MG, XXI) dar.



XXI

a) Umsetzungen mit LMG

Reagens	Lösungsmittel	Farbe des Nd.
Chlor	n-Heptan	Blaugrün
Brom	n-Heptan	Olivgrün
Jod	n-Heptan	Blau-schwarz
Chloranil	Benzol	Rotviolett
m-DNB	----	--------

Auch die Umsetzung von LMG mit m-DNB führt zu keinem faßbaren EDA-Komplex. Die rotbraunen Nadeln die bei der Umsetzung als Reaktionsprodukt entstehen erweisen sich im IR-Spektrum als reines m-DNB.

b) Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte

Durch die Einführung eines weiteren Aromaten in das chromophore System von V bleibt das System in dem Ladungsresonanz erfolgt dasselbe. So ist auch die annähernde Übereinstimmung der Absorptionsmaxima von V und XXI nicht überraschend. Zusätzlich zu der langwelligen Absorptionsbande von XXI findet man noch eine weitere Absorption im sichtbaren Bereich bei etwa 426 nm. Während die langwelligste Bande im Hinblick auf die Richtung des Übergangsmomentes eine x-Bande ist, besitzt die kürzerwellige ein Übergangsmoment in der dazu senkrechten Richtung (y-Bande). Wegen des in dieser Richtung kleineren konjugierten Systems liegt die y-Bande kürzerwellig als die x-Bande.

Die leichte Oxidierbarkeit von LMG geht deutlich aus den Umsetzungen mit den Halogenen und Chloranil hervor. Bei allen vier Umsetzungen bilden sich Endprodukte mit gleichem Elektronenspektrum wie bei MG (XXI) (Tab.7).

Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Umsetzungsprodukte weist auf identische Substanzen hin (Tab.15).

c) IR-Spektren der Umsetzungsprodukte

Die IR-Spektren von XXI, LMG·Jod und LMG·Chloranil sind untereinander identisch. Die Spektren von LMG·Brom und LMG·Chlor weisen im Bereich 2300-2600 cm^{-1} Salzbanden des quartären aromatischen Amins auf.

	250-280 nm	280-360 nm	360-400 nm	400-600 nm	620 nm
LMG+Chlor	260			428	622
LMG+ Brom	269			426	622
LMG+Jod		293	363	426^{s}	624
LMG+Chloranil		301 319^{s}		427	623
LMG-Oxalat XXI		320		428	624
LMG	268	306			
LMG·m-DNB	---	-------	---	---	---
Lösungsmittel: Dichlormethan s=Schulter					

Tab.7 Übersicht über die Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte von LMG.

2.3.3. Reaktionen mit Tetramethyldiaminodiphenylpropan (TMP, XVI)

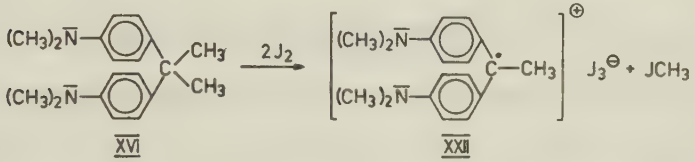
Ersetzt man die Methylengruppe in AR durch eine Isopropylgruppe, so erhält man XVI, eine Substanz die sich bei den Umsetzungen mit Halogenen und Chloranil anders verhält als AR.

Die Methylgruppen sind wesentlich fester an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden und nicht so leicht abspaltbar wie z.B. ein Proton aus AR oder die OH-Gruppe aus II.

R.Wizinger[14] befaßte sich mit der Farbreaktion TMP·Jod

näher, nachdem schon 1871 von A.W.Hofmann[29] festgestellt wurde, daß TMP mit Jod in Alkohol oder Nitrobenzol eine smaragdgrüne Farbe liefert.

Versetzt man nach Wizinger eine benzolische Lösung von TMP mit 2 Mol Jod, so scheidet sich Bis[4-dimethylaminophenyl]-methyl-carbonium-Jodjodid (XXII) aus. Es bildet fast schwarze Kristalle, die sich in Alkohol und Nitrobenzol mit intensiv blaugrüner Farbe lösen. Zur Erklärung der Reaktion wird folgender Reaktionsmechanismus angegeben:



XVI XXII

XXII wird durch Elementaranalyse und Abbau zu Tetramethyldiaminodiphenyl-aethylen und dessen Mischschmelzpunkt charakterisiert.

Beim Nacharbeiten der angegeben Darstellungsvorschrift für XXII wurde ein schmieriges Reaktionsprodukt erhalten, das sich aus Eisessig nicht umkristallisieren ließ.

Beim Arbeiten in n-Heptan fällt in geringen Mengen eine schwarze, nicht kristalline Substanz aus, die sich in Methanol mit gelbgrüner, in Dichlormethan mit smaragdgrüner Farbe löst.

a) Umsetzungen mit TMP

Der Komplex TMP·m-DNB bildet dunkelbraunrote Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 58-59°.

---

29) A.W.Hofmann u. C.A.Martius, Ber.dtsch.chem.Ges. 4, 742 (1871)

Reagens	Lösungsmittel	Farbe des Nd.
Chlor	n-Heptan	Dunkelgelb
Brom	n-Heptan	Gelb
Jod	n-Heptan	Schwarz
Chloranil	Benzol	Schwarz
m-DNB	Kristallisation aus d. Schmelze	Braunrot

b) Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte

	250-280 nm	280-360 nm	360-600 nm	600 nm	LM
TMP·Chlor	253				a
TMP·Brom	266				a
TMP·Jod		293	363	615	a
TMP·Chloranil	262	291			a
TMP·m-DNB	253	297	418		b
TMP	257	297			b
a=Dichlormethan		b=n-Hexan			

Tab.8 Übersicht über die Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte von TMP.

Wird bei der Umsetzung von TMP mit Jod aus TMP Methyljodid abgespalten, was auf eine Oxidation hinausläuft, so ist im Elektronenspektrum eine Bande die dem oxidierten Produkt entspricht zu erwarten. Daß bei der Oxidation das Radikalkation XXII entsteht, wurde von Wizinger durch ESR-Messungen nicht belegt. Es ist anzunehmen, daß ein V analoges Chinon-Imin-System entsteht. Diesem Kation ist die Bande 615 nm zuzuordnen.

2.3.4. Reaktionen mit Michlers Hydrol (MH, II)

a) Umsetzungen mit MH

Während sich AR in Aethanol und Eisessig farblos löst, ist das Hydrol gegenüber diesen Lösungsmitteln schon so unbeständig, daß aus dem Molekül unter Ausbildung der blauen Farbe sofort ein Hydroxidion abgespalten wird.

Bei den Umsetzungen mit den Halogenen und Chloranil stellt man fest, daß die Reaktionen im Vergleich zu AR wesentlich leichter ablaufen und daß sich intensivere Blaufärbungen ausbilden.

Es konnte im Gegensatz zu AR aus MH und m-DNB kein EDA-Komplex erhalten werden.

Reagens	Lösungsmittel	Farbe des Nd.
Chlor	n-Heptan/Aether 1:1	Blau
Brom	n-Heptan	Blau
Jod	n-Heptan	Dunkelbraun
Chloranil	Benzol	Tief blau
m-DNB	-------	----------

b) Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte

Ein Vergleich der Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte von AR und MH zeigt die auffallende Ähnlichkeit der Spektren. Alle Umsetzungsprodukte von MH zeigen als langwelligste Bande wieder die Bande mit Maximum bei 613 nm. Ferner treten, teils in Übereinstimmung mit den Spektren der Umsetzungsprodukte von AR, Banden im Bereich 365-370 nm und bei 393 nm auf (Tab.9).

	220-280 nm	280-360 nm	360-400 nm	613 nm
MH·Chlor	265	303^{s} 335	365^{s} 393	613
MH·Brom		303 335	365^{s} 393	613
MH·Jod		294	367 393^{s}	613
MH·Chloranil	268	303	365 393	613
MH·Perchlorat		304	370 393	613
MH	272	310		

Lösungsmittel: Dichlormethan s=Schulter

Maxima welche mit jenen der entsprechenden Umsetzungsprodukte von AR übereinstimmen (Tab.3 S.26) wurden unterstrichen.

Tab.9 Übersicht über die Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte von MH.

c) IR-Spektren der Umsetzungsprodukte

Die IR-Spektren der analogen Umsetzungsprodukte von AR und

MH sind identisch. Auch hier treten bei MH·Brom und MH·Chlor im Bereich 2300-2600 cm^{-1} Salzbanden des quartären aromatischen Amins auf. Alkoholische OH-Banden sind in den Spektren nicht zu erkennen.

2.3.5. Reaktionen mit Diaminodiphenylmethan (DDM, XVII)

a) Umsetzungen von DDM

Die Reaktionsprodukte der Umsetzungen von DDM mit den Halogenen, Chloranil und m-DNB bilden durchweg braun gefärbte Substanzen. Die dc-Analyse zeigt, daß außer bei der Umsetzung mit Brom einheitliche Produkte gebildet werden (Tab.15).

Nach Rivier[30] entsteht aus DDM mit 8 Atomen Brom in CCl_4 3.5.3'.5'- Tetrabrom-diaminodiphenylmethan. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß ein Gemisch verschieden stark bromierter Substanzen gebildet wird.

Reagens	Lösungsmittel	Farbe des Nd.
Chlor	n-Heptan	Hellbraun
Brom	n-Heptan	Gelbbraun
Jod	n-Heptan	Braun
Chloranil	Benzol	Ocker
m-DNB	Aethanol 96%	Gelbbraun

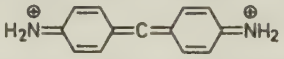
30) H.Rivier u. L.Farine, Helv.chim.Acta 12, 866 (1929)

b) Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte

Da Methylierung der primären Aminogruppen im Elektronenspektrum zu bathochromer Verschiebung der Absorptionsmaxima führt, müssen im Vergleich zu AR die entsprechenden Maxima von DDM bei kleineren Wellenlängen liegen.

Die Verbindungen DDM·Chlor, DDM·Jod und DDM·Chloranil weisen in ihren Elektronenspektren Absorptionsmaxima zwischen 400 und 425 nm auf.

Analog der von Jungreis[12] diskutierten vollchinoiden Verbindung VI von AR mit Absorptionsmaximum bei 460 nm könnte es sich hier um die Absorptionsmaxima der entsprechenden vollchinoiden Verbindung von DDM handeln.



	220-300 nm	300-450 nm	LM
DDM·Chlor	241 295 243 298		a b
DDM·Brom	244 302		a
DDM·Jod	246 295	367 425^{s}	b
DDM·Chloranil	246 294	400	b
DDM·m-DNB	225 289	355	c
DDM	248 293		b

a: Methanol abs. b: Dichlormethan c: n-Hexan
s=Schulter

Tab.10 Übersicht über die Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte von DDM.

Im Elektronenspektrum von DDM·Jod treten wieder die dem J_3^--Ion zugehörigen Maxima bei 295 und 367 nm auf, was ebenfalls auf eine Oxidation von DDM hinweist.

Im Spektrum der Verbindung DDM·m-DNB tritt bei 355 nm die CT-Bande eines EDA-Komplexes auf (Tab.10).

2.3.6. Reaktionen mit Benzidin (XVIIIa) und Tetramethylbenzidin (TMB, XVIIIb)

a) Umsetzungen von Benzidin und TMB

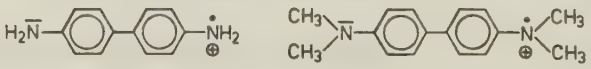
Benzidin und seine Derivate lassen sich als Phenyloge des p-Phenylendiamins auffassen. Wie dieses bilden sie mit einer ganzen Reihe von Oxidationsmitteln gefärbte Umsetzungsprodukte.

	Benzidin	
Reagens	Lösungsmittel	Farbe des Nd.
Chlor	$CHCl_3$	Dunkelbraun
Brom	n-Heptan+3% MeOH	Braun
Jod	n-Heptan+3% MeOH	Dunkelbraun
Chloranil	$CHCl_3$	Braun
m-DNB	Aethanol 96%	Dunkelbraun

	TMB	
Reagens	Lösungsmittel	Farbe des Nd.
Chlor	Aether	Gelbbraun
Brom	n-Heptan+3% $CHCl_3$	Dunkelrot
Jod	n-Heptan+3% MeOH	Grün-schwarz
Chloranil	Toluol	Tief schwarz
m-DNB	Cyclohexan	Dunkelviolett

Bei der Umsetzung von Benzidin und TMB mit Oxidationsmitteln sind von W.Schlenk[31] zwei Reihen von Umsetzungsprodukten beschrieben worden; eine Reihe blauer Verbindungen die er den semi-chinoiden Imoniumsalzen zuordnet und eine Reihe gelber Verbindungen, welche voll-chinoide Salze sein sollen.

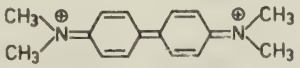
Messung der Elektronenspinresonanz wie sie von Fritsch[32] an elektrolytisch oxidiertem Benzidin bzw. TMB durchgeführt wurde, beweist, daß bei diesen Substanzen Radikalionen gebildet werden, denen die blaue Farbe zugeschrieben werden muß.



Bei vorliegenden Versuchen konnten nur vorübergehend

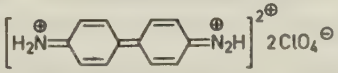
31) W.Schlenk, Liebigs Ann.Chem. 363, 313 (1908)
32) J.M.Fritsch u. R.N.Adams, J.Chem.Phys. 43, 1887 (1965)

blaue Lösungen erhalten werden, d.h. die Oxidation war nicht auf der Stufe der Radikal-Ionen bzw. der semi-chinoiden Verbindung abzubrechen, sondern ging bis zur voll-chinoiden Stufe von Benzidin bzw. TMB weiter.



b) Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte

M.Rifi[33] erhält durch elektrochemische Oxidation von Benzidin ein vollchinoides Produkt, das im Elektronenspektrum dieselben Absorptionsmaxima wie Benzidin-diimonium-diperchlorat (XXIII) aufweist (Tab.11).



XXIII

Auch die Umsetzungsprodukte von Benzidin mit den Halogenen zeigen in guter Übereinstimmung diese Maxima bei 426, 446 und 461 nm.

Die Elektronenspektren der Verbindungen von TMB mit den Halogenen und Chloranil lassen ebenfalls gemeinsame Maxima bei 438, 459 und 473 nm erkennen (Tab.12), was mit der Theorie einer bathochromen Verschiebung der Maxima bei Methylierung der Aminogruppen im Einklang steht. Der Betrag der Verschiebung beträgt bei Tetramethylierung etwa 10 nm.

Nach Rifi steht das bei der Oxidation von Benzidin gebildete Diphenochinon-diimonium-Kation (XXIVa) mit einem Bi-

---

33) M.R.Rifi, Tetrahedron Letters (London) 58, 5089 (1969)

	220-350 nm	350-500 nm	LM
Benzidin·Chlor	287	414^{s} 427 447 462	a
Benzidin·Brom	287	427 462	a
Benzidin·Jod	287	360 426 446 462	a
Benzidin· Chloranil	284	410	a
Benzidin-diimonium-diperchlorat	274	413 426 446 461	a
Benzidin· m-DNB	230^{s} 284		b
Benzidin	287		b

a: Methanol abs. b: Dichlormethan s=Schulter

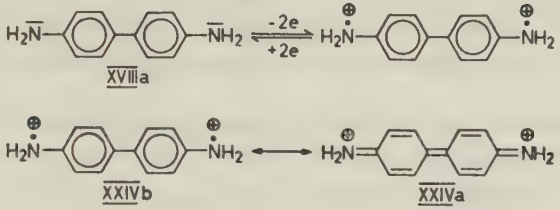
Tab.11 Übersicht über die Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte von Benzidin.

	220-350 nm	350-500 nm	LM
TMB·Chlor	277 305	438 458 473	a
TMB·Brom	280	441 460 473	a
TMB·Jod	294	361 438 459 473	a
TMB·Chloranil	292 310	440 461 476	b
TMB·m-DNB	229 301	448	c
TMB	313		b

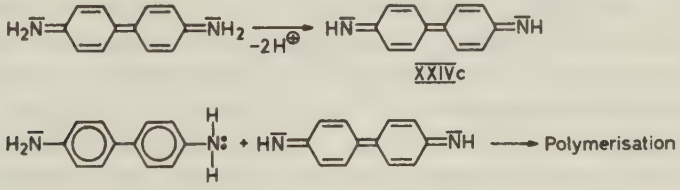
a: Methanol abs. b: Dichlormethan c: n-Hexan

Tab.12 Übersicht über die Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte von TMB.

radikal-Kation (XXIVb) im Gleichgewicht.



Bei einem pH-Wert = 2 sind die Verbindungen XXIVa und XXIVb stabil und lassen sich zu Benzidin reduzieren. Bei einem pH-Wert = 3 findet jedoch eine Seitenreaktion statt. Verbindung XXIVc ist zu reaktionsfähig und gibt durch Kondensation mit Benzidin ein polymeres Produkt. Diese Feststellung wird durch die Beobachtung gestützt, daß das Salz XXIVa und XXIVb in stark saurer Lösung sehr stabil ist, während es sich in schwach saurem oder neutralem Milieu zersetzt.



Es sind Versuche beschrieben worden, die auf einen EDA-Komplex zwischen Benzidin und TMB und den Halogenen Brom und Jod schließen lassen[15)21)]. Diese Komplexe scheinen eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung zu haben. An allen Komplexen konnte Elektronenspinresonanz gemessen werden, was auf eine Beteiligung radikalischer Strukturen in den Komplexen schließen läßt.

c) IR-Spektren der Umsetzungsprodukte

Die IR-Spektren der Umsetzungsprodukte Benzidin·m-DNB und TMB·m-DNB lassen sich als additive Überlagerung der Komponentenspektren deuten, was auf einen EDA-Komplex schließen läßt.

Die IR-Spektren der anderen Umsetzungsprodukte weisen auf größere Veränderungen der Moleküle hin, wie sie durch Oxidation bewirkt werden können.

2.3.7. Reaktionen mit p-Phenylendiamin (PhD, XIXa) und Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD, XIXb)

a) Umsetzungen von PhD und TMPD

Die Umsetzungen von PhD und TMPD mit Jod[34], Chloranil[28)35] und aromatischen Nitroverbindungen[16)35] führen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zu EDA-Komplexen bzw. zu mehr oder weniger stabilen Radikalen.

In unpolaren Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante (CCl_4, $CHCl_3$, Cyclohexan) tritt lediglich die oft mehr oder weniger veränderte Absorptionsbande der im Komplex gebundenen Komponenten und die CT-Bande des Komplexes auf.

Radikalionen können sich aus einem EDA-Komplex nur in einem stärker solvatisierenden, polaren Lösungsmittel grösserer Dielektrizitätskonstante (Methanol, Acetonitril) bilden. Man beobachtet hier die charakteristischen Absorptionsbanden der Radikalionen. Im Spektrum der Diamine treten zwei scharfe Banden auf, bei methylierten Aminogruppen eine weitere weniger auffallende Bande bei größerer Wellenlänge.

---

34) J.Kommandeur, J.Mol.Phys. 4, 509 (1961)

35) R.Foster u. T.J.Thomson, Trans.Faraday Soc. 59, 1921 (1955)

Reagens	PhD	
	Lösungsmittel	Farbe des Nd.
Chlor	$CHCl_3$	Blau
Brom	n-Heptan+3% $CHCl_3$	Grau
Jod	n-Heptan+3% $CHCl_3$	Schwarz
Chloranil	Benzol	Dunkelblau
m-DNB	------	---------

Reagens	TMPD	
	Lösungsmittel	Farbe des Nd.
Chlor	$CHCl_3$	kein Nd.
Brom	n-Heptan	Orangegelb
Jod	n-Heptan	Braun
Chloranil	Benzol	Rotbraun
m-DNB	------	---------

b) Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte

Die Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte von PhD und TMPD mit den Halogenen, Chloranil und m-DNB zeigen zum Teil deutlich die Absorptionsbanden von Radikalionen bzw. EDA-Komplexen (Tab.13 und 14).

Das Radikalion von PhD hat Absorptionsmaxima bei 462 und 479 nm (Methanol). Durch Methylierung der primären Aminogruppen werden diese Maxima bathochrom verschoben. Die Radikalionen von TMPD absorbieren bei 568 und 616 nm (Methanol)[20].

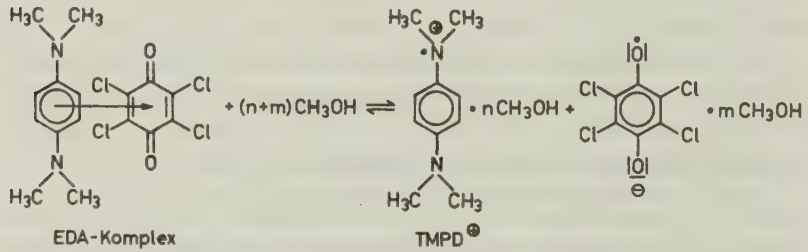
m-DNB als schwacher Elektronenacceptor führt zu keiner Ionisation des gebildeten EDA-Komplexes. Im Elektronenspektrum des Komplexes TMPD.m-DNB ist eine deutliche CT-Bande bei 492 nm zu erkennen. PhD bildet mit m-DNB keinen EDA-Komplex[35].

Ein Beispiel eines Komplexes der oben erwähnte Lösungsmittelabhängigkeit aufweist, ist der EDA-Komplex aus TMPD und Chloranil.

Wird das bei der Umsetzung von TMPD mit Chloranil gewonnene Produkt in Cyclohexan gelöst, so tritt im Elektronenspektrum eine breite Bande mit Maximum bei 870 nm auf, wie sie für eine CT-Bande typisch ist.

In Methanol fehlt diese Absorption völlig. Dafür treten Banden wie sie für das Radikalkation $TMPD^+$ charakteristisch sind zusammen mit Absorptionen bei 428 und 452 nm auf.

Diese beiden Banden sind dem vom Chloranil abgeleiteten Semichinon-Ion zuzuordnen, was auch aus dem Spektrum des Umsetzungsproduktes zwischen Natriumjodid und Chloranil in Aceton hervorgeht (Abb.20).



35) A.C.Albrecht u. W.T.Simpson, J.Amer.chem.Soc. 77, 4454 (1955)

	220-350 nm	350-500 nm	500 nm	LM
PhD·Chlor	241 296		590	a
PhD·Brom	240 312			a
PhD·Jod	244 295	362 500		b
PhD·Chloranil		429 452 462 479	720	a c
PhD	245 317			b
Chloranil-Na		426 451		a

a: Methanol abs. b: Dichlormethan c: Cyclohexan

Tab.13 Übersicht über die Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte von PhD.

	220-350 nm	350-500 nm	600 nm	LM
TMPD·Chlor	263 325	534 572	620	d
TMPD·Brom	257 307	355^{s} 545 580		a
TMPD·Jod	293 326	360^{s} 530 566	616	a
TMPD·Chloranil		428 452 568	616 870	a d
TMPD·Perchlorat	257 325	395 568	618	a
TMPD·m-DNB	228 259 320	492		c
TMPD	264 318			b

a: Methanol abs. b: Dichlormethan c: n-Hexan d: Cyclohexan

Tab.14 Übersicht über die Elektronenspektren der Umsetzungsprodukte von TMPD

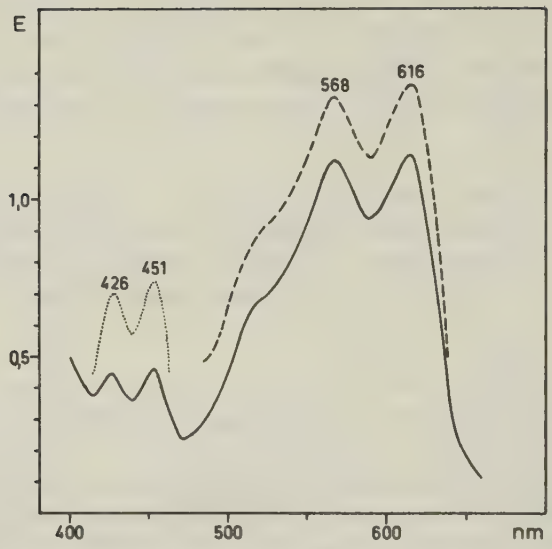


Abb.20 Elektronenspektrum von: ——— Lösung des TMPD·Chloranilkomplexes in MeOH; — — — methanolische Lösung von TMPD·Perchlorat; ····· methanolische Lösung des Umsetzungsproduktes Natriumjodid und Chloranil in Aceton.

c) IR-Spektren der Umsetzungsprodukte

Die IR-Spektren der ionischen Verbindungen zeigen beträchtliche Abweichungen gegenüber den Spektren der Ausgangssubstanzen. Sie lassen sich in keinem Fall als eine Überlagerung der beiden Komponentenspektren auffassen, wie dies für nichtionische EDA-Komplexe der Fall ist, jedoch zeigt die feinere Untersuchung auch hier gewisse Regelmäßigkeiten (Abb.21a-c).

Es liegt nahe, die beiden Bandengruppen im Spektrum PhD·Chloranil (Abb.21c) bei 1100-1165 cm^{-1} und bei 1000 cm^{-1} den Bandengruppen des Chloranils (Abb.21b) bei 1200-1255 cm^{-1} und 1105 cm^{-1} zuzuordnen. Die Chinonbanden treten also in der Molekülverbindung um etwa 100 cm^{-1} langwellig versch-

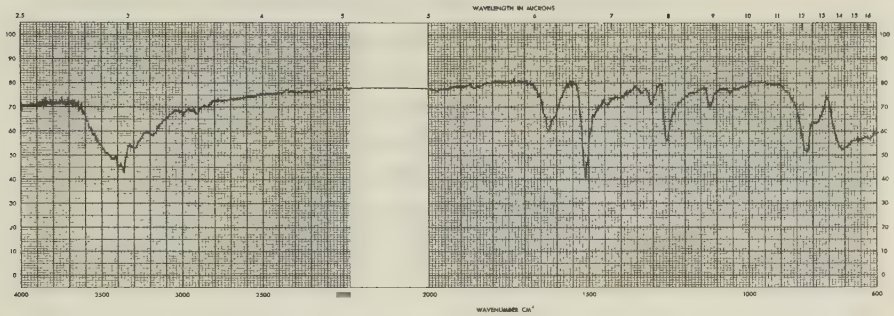


Abb.21a IR-Spektrum (KBr) von PhD

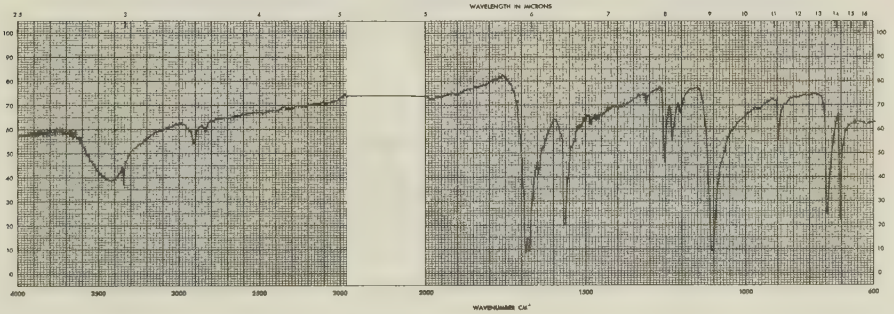


Abb.21b IR-Spektrum (KBr) von Chloranil

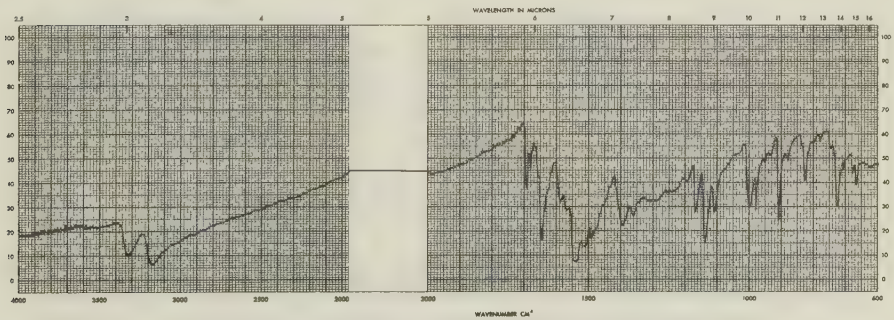


Abb.21c IR-Spektrum (KBr) von PhD·Chloranil

ben auf. Es ist anzunehmen, daß die Bande 725 cm^{-1} in Abb. 21c der C-Halogen-Valenzschwingungsbande des Chloranils entspricht.

Eine Aufspaltung der Carbonylfrequenzen des p-Chinons bei 1650 und 1680 cm^{-1} erfolgt in Abb. 21c nicht mehr.

Alle anderen Banden zwischen 1200 und 1650 cm^{-1} lassen sich als der Kation-Komponente zugehörig deuten.

2.3.8. Reaktionen mit Dimethylanilin (DA, XX)

Dimethylanilin, das als einfachste Vergleichssubstanz für AR herangezogen werden kann, liefert bei der Umsetzung mit

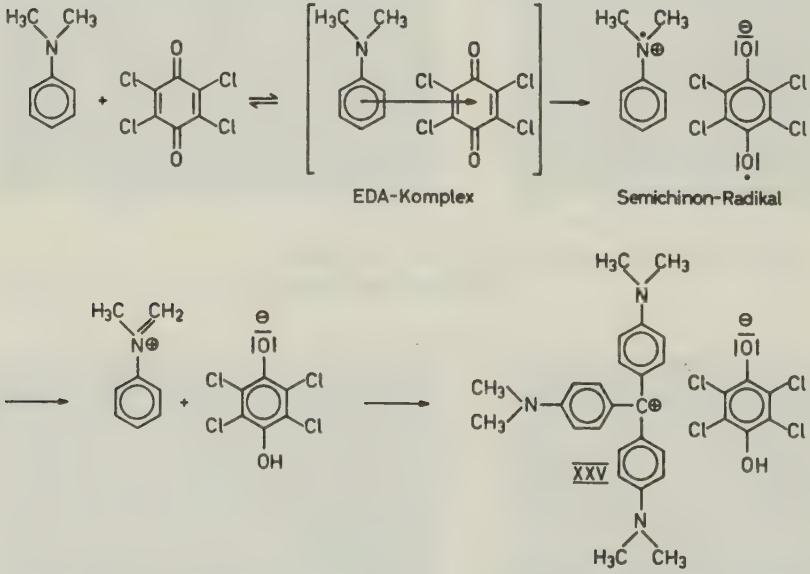


Abb.22 Bildung des Kristallviolett-Kations bei der Umsetzung von DA mit Chloranil

Chloranil intensiv dunkelblaue, bronzeglänzende Prismen, welche sich in Aethanol mit blauer Farbe lösen und infolge Zersetzung in Grün übergehen[36]. Eastman[37] hat nachgewiesen, daß bei dieser Umsetzung über die beiden Zwischenstufen eines diamagnetischen EDA-Komplexes und eines paramagnetischen Semichinon-Radikals das Kristallviolett-Kation XXV gebildet wird. Das zentrale C-Atom von XXV entstammt dabei einer Methylgruppe des Dimethylanilins (Abb.22).

Das Elektronenspektrum (Abb.23) zeigt diese Verhältnisse deutlich. Zuerst tritt die breite CT-Bande des EDA-Komplexes mit Maximum bei 650 nm auf. Der Komplex reagiert weiter unter Bildung des Semichinon-Radikals mit Maximum bei 400 nm. Es tritt elektrische Leitfähigkeit auf und die Lösung wird paramagnetisch.

Das Kristallviolett als Endprodukt der Reaktion absorbiert bei 590 nm. Der Paramagnetismus der Lösung verschwindet, die Leitfähigkeit der Lösung bleibt erhalten[37].

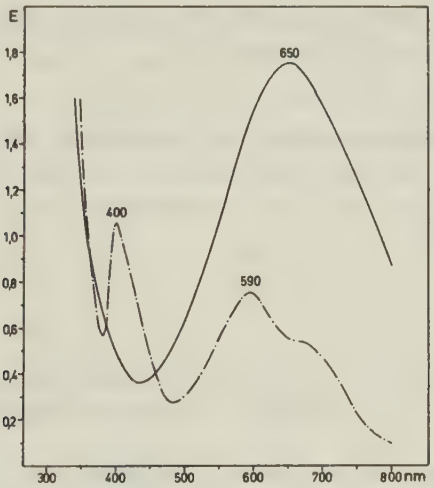


Abb.23 Elektronenspektren von: ——— EDA-Komplex DA-Chloranil, —·— Semichinonradikal und Kristallviolett.

Senkowski und Panson[38] diskutieren bei der Umsetzung von DA mit Jod in Cyclohexan zu N,N-Dimethyl-p-jodoanilin (XXVI) einen EDA-Komplex als den die Reaktion einleitenden Schritt (Abb.24).

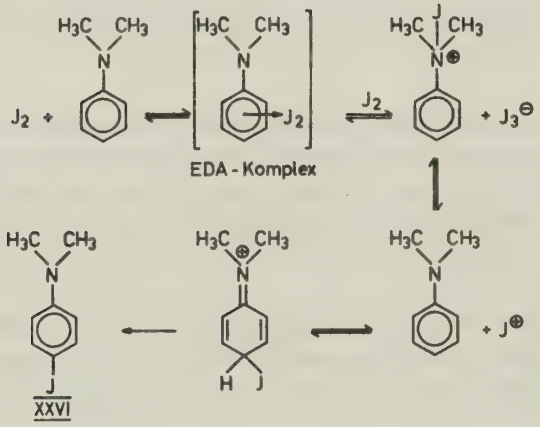


Abb.24 Formelschema der Umsetzung von DA mit Jod zu N,N-Dimethyl-p-jodoanilin.

Dimethylanilin absorbiert in Cyclohexan bei 251-252 nm, p-Jododimethylanilin (XXVI) bei 264 nm. Für die Absorption des EDA-Komplexes wird ein Absorptionsbereich von 255-256nm angegeben.

---

36) C.L.Jackson u. L.Clarke, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 176 (1904)

37) J.W.Eastman, G.Engelsma u. M.Calvin, J.Amer.chem.Soc. 84, 1339 (1962)

38) B.Z.Senkowski u. G.S.Panson, J.orgChemistry 26, 943 (1961)

Ein Vergleich der analogen Reaktionsprodukte von AR mit denen der Vergleichssubstanzen zeigt, daß die tetramethylierten Diamine gegenüber den unsubstituierten Diaminen reaktionsfähiger sind. Methylierung der zentralen Methylenbrücke führt dagegen zur starken Abnahme der Reaktionsfähigkeit.

Im Elektronenspektrum zeigt sich beim Übergang von den Diaminen zu den methylsubstituierten Derivaten eine bathochrome Verschiebung der entsprechenden Absorptionsmaxima.

Die untersuchten Diaminodiphenylmethanderivate geben mit den Halogenen und Chloranil übereinstimmend Oxidationsprodukte mit Chinon-Imin-Struktur, während die Umsetzungen mit m-DNB keine Gesetzmäßigkeit in der EDA-Komplexbildung erkennen lassen.

Die p-Phenylendiamine bilden in Abhängigkeit vom Lösungsmittel EDA-Komplexe mit ionischer Struktur bzw. Radikale. Die Radikalbanden sind in den Elektronenspektren deutlich zu erkennen.

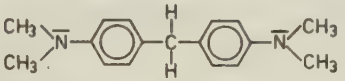
Die Benzidine neigen eher zur Ausbildung der vollchinoiden Produkte, welche jedoch mit Radikalen im Gleichgewicht stehen können. Dies läßt sie eine Zwischenstellung zwischen den p-Phenylendiaminen und den Diaminodiphenylmethanderivaten einnehmen.

	Halogene Cl_2, Br_2, J_2	Chloranil	m-DNB
AR	Chinon-Imin	Chinon-Imin	EDA
LMG	Chinon-Imin	Chinon-Imin	---
TMP	Chinon-Imin nur mit J_2	----------	EDA
MH	Chinon-Imin	Chinon-Imin	---
DDM	Chinon-Imin	Chinon-Imin	EDA
Benzidin	Chinon-Imin ⟷ Radikal	EDA ?	---
TMB	Chinon-Imin ⟷ Radikal	Radikal	EDA
PhD		Radikal	---
TMPD	Radikal	Radikal	EDA
DA	mit J_2 EDA → Chinon-Imin → p-Jododi-methylanilin	EDA → Radikal → Chinon-Imin	EDA

Übersicht über die Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von AR und der Vergleichssubstanzen mit den Halogenen, Chloranil und m-DNB.

3. Zusammenfassung

Es wurde ein Überblick über die möglichen Umsetzungsprodukte von Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Substanz des Arnoldschen Reagenzes) gegeben, wie sie bei der Reaktion mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod, mit Tetrachlor-p-benzochinon (Chloranil) und mit m-Dinitrobenzol entstehen können.



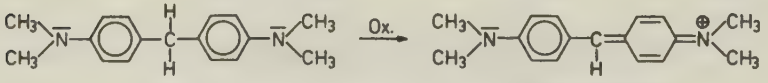
Substanz des Arnold'schen Reagenzes

Für die Umsetzung mit m-Dinitrobenzol wurde anhand von Elektronen- und IR-Spektren gezeigt, daß ein nicht-ionischer kristalliner EDA-Komplex entsteht. Die spektroskopischen Merkmale stehen im Einklang mit der Theorie der EDA-Komplexe. Im Elektronenspektrum tritt zu den Banden der Ausgangssubstanzen die neue CT-Bande hinzu; das IR-Spektrum erweist sich als eine additive Überlagerung der Komponentenspektren.

Zur weiteren Sicherung dieses Ergebnisses wurden Vergleichssubstanzen, die dem Tetramethyldiaminodiphenylmethan ähnlich sind, herangezogen. Sofern bei diesen Substanzen Komplexbildung mit m-Dinitrobenzol möglich ist, stimmen die Ergebnisse mit denen des Komplexes Tetramethyldiaminodiphenylmethan→m-Dinitrobenzol überein.

Bei der Umsetzung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit Halogenen und mit Chloranil wird das Stadium des EDA-Komplexes zugunsten der Oxidation so rasch übersprungen, daß

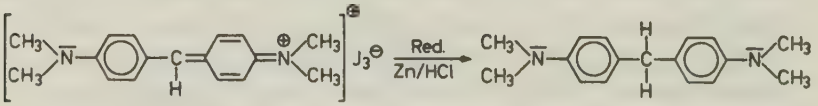
der Komplex nicht nachweisbar ist. Im Vergleich zu m-Dinitrobenzol besitzen die Acceptoren Chlor, Brom, Jod und Chloranil zu hohe Elektronenaffinitäten, sodaß sie gegenüber Tetramethyldiaminodiphenylmethan als Oxidationsmittel wirken. Durch Abspaltung eines Protons und zweier Elektronen aus der Methylenbrücke des Tetramethyldiaminodiphenylmethans erfolgt Oxidation des Moleküls zum Chinon-Imin-Derivat (AR-Imonium-Kation).



AR AR-Imonium-Kation

Durch Vergleich mit dem authentischen AR-Imonium-Perchlorat konnte gezeigt werden, daß die im Elektronenspektrum der Umsetzungsprodukte von Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit den Halogenen und mit Chloranil auftretende Absorptionsbande mit Maximum bei 613 nm (in Dichlormethan) dem Resonanzsystem des Chinon-Imin-Kations angehört.

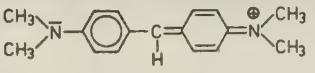
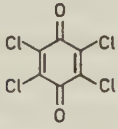
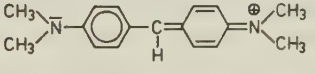
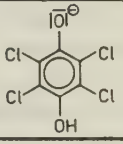
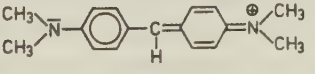
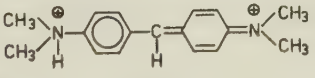
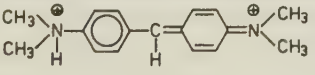
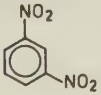
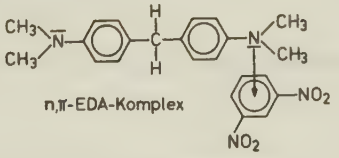
Durch Reduktion von AR-Imonium-Jodjodid mit Zn/HCl wurde wieder Tetramethyldiaminodiphenylmethan zurückerhalten, was auch auf den Oxidationsvorgang bei der Umsetzung schließen läßt.



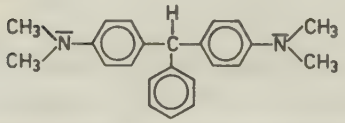
AR-Imonium-Jodjodid AR

Die Oxidationsprodukte AR-Imonium-Jodjodid und AR-Imonium-Perchlorat konnten kristallin dargestellt werden. Das Pro-

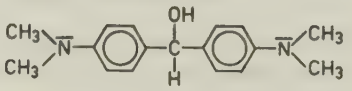
dukt der Oxidation von Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit Chloranil wurde amorph erhalten; die Produkte der Oxidation mit Chlor bzw. Brom fielen als hygroskopische Pulver an, die im Laufe der Zeit ihre Farbe änderten. Einen Überblick über die Umsetzungsprodukte gibt die Tabelle:

Umsetzung von Tetramethyldiamino-diphenylmethan mit:	Formel der Umsetzungsprodukte	
	Kation	Anion
J_2 →	 Kation V	$J_3^{\ominus}$
 →	 Kation V	
von MH mit $HClO_4$ →	 Kation V	$ClO_4^{\ominus}$
Cl_2 →	 Kation Va	$2\,Cl^{\ominus}$
Br_2 →	 Kation Va	$2\,Br^{\ominus}$
 →	 n,π-EDA-Komplex	

Vergleiche mit den Spektren der entsprechenden Oxidationsprodukte von Leukomalachitgrün und Michlers Hydrol bekräftigen dieses Ergebnis.



Leukomalachitgrün



Michlers Hydrol

In die Untersuchung einbezogen wurden die EDA-Komplexe und Oxidationsprodukte der p-Phenylendiamine und Benzidine. Es konnte gezeigt werden, daß bei den p-Phenylendiaminen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel EDA-Komplexe mit ionischer Struktur bzw. Radikale gebildet werden. Die Benzidine neigen dagegen eher zur Ausbildung der vollchinoiden Produkte; sie nehmen damit eine Zwischenstellung zwischen den p-Phenylendiaminen und Tetramethyldiaminodiphenylmethan ein.

4. Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Reichert Heiztischmikroskop nach Kofler bestimmt. Sie sind unkorrigiert.

Elektronenspektroskopie

Die Messungen erfolgten im Zeiss Spektrophotometer PMQ II mit Quarz-Küvetten von 10 mm Schichtdicke.

Infrarot-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Beckman IR 8 in KBr-Preßlingen.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden teils im Mikrochemischen Labor Ilse Beetz, Kronach/Ofr., teils im Pharmazeutischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt.

Molekulargewichte

Die Molekulargewichte wurden mit dem Dampfdruckosmometer nach Knauer bestimmt.

Dünnschichtchromatographie

Die DC-Analysen wurden mit der DESAGA-Grundausrüstung und mit Trägerplatten der Größe 20 x 20 cm durchgeführt.
Sorptionsmittel: Kieselgel HF 254 "Merck" aktiviert 1 Stunde bei 110°.

Fließmittel: A: Chloroform p.a.
B: Chloroform p.a./Methanol 9 + 1

Detektion: Jodkammer
UV-Licht mit 254 nm und 365 nm Strahlungsmaximum.

4,4'- Tetramethyldiaminodiphenylmethan (AR, I)

Das Rohprodukt wurde mehrere Male aus absolutem Aethanol umkristallisiert. Nach zweitägigem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 wiesen die farblosen Blättchen einen Schmelzpunkt von 90-91° auf.

$C_{17}H_{22}N_2$ (254,37) Ber.: C 80,2 H 8,7 N 11,0
Gef.: C 80,4 H 8,9 N 11,2

Bei den osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol resultierte ein Mittelwert von 253.

UV: λ_{max}nm (logε): a) Methanol abs. 261 (4.39), 302 (3.50)
b) Dichlormethan 267 (4.41), 304 (3.64)

IR: C=C-Valenzschwingungen 1445, 1520, 1560, 1610 cm^{-1}, C-N-Valenzschwingungen des tert. aromat. Amins 1230, 1340 cm^{-1}, $-CH_2$-Rocking 790 cm^{-1}, N-CH_3-Gruppierung 2800 cm^{-1}

4,4'- Tetramethyldiaminodiphenylmethan-dihydrobromid

In eine Lösung von 1,0 g AR in 100 ml abs. Petrolaether wurde Bromwasserstoff (aus Tetralin und Brom) unter Rühren im Überschuß eingeleitet. Es fiel eine weiße kristalline Substanz aus, die aus Methanol/Aether umkristallisiert wurde. Bezogen auf die Ausgangssubstanz entstand das Dihydrobromid in 79 %iger Ausbeute.

Schmp.: 223-225°

$C_{17}H_{24}N_2Br_2$ (416,21) Ber.: C 49,2 H 5,95 N 6,78 Br 38,3
Gef.: C 48,86 H 5,77 N 6,79 Br 38,52

UV: λ_{max}nm (logε): a) Methanol abs. 260 (4.22), 310 (3.52^s)
b) Dichlormethan 261 (3.51), 302 (2.80)

IR: C=C-Valenzschwingungen 1448, 1480, 1510, 1600 cm^{-1}
Salzbanden des quart. aromat. Amins 2300-2600 cm^{-1}

4,4'- Diaminodiphenylmethan (DDM, XVII)

Die Umkristallisation des Rohproduktes erfolgte aus siedendem Wasser und durch anschließendes Trocknen der Substanz über $CaCl_2$ bei 40° im Vakuum. Es wurde eine leicht bräunliche Substanz mit Schmelzpunkt 91-93°erhalten.

$C_{13}H_{14}N_2$ (198,26)	Ber.:	C 79,0	H 7,12	N 14,2
	Gef.:	C 78,8	H 7,15	N 14,0

Bei der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ ergab sich ein Mittelwert von 197.

UV: λ_{max}nm (logε) Dichlormethan: 248 (4.32), 293 (3.59)

IR: C=C-Valenzschwingungen 1435, 1510, 1580, 1625 cm^{-1}
C-N-Valenzschwingung 1285 cm^{-1}, NH-Valenzschwingungen 3315, 3400 cm^{-1}

4,4'- Tetramethyldiaminobenzhydrol (MH, II)

0,05 Mol Michlers Keton (III), suspendiert in 75 ml absolutem Aether, wurden unter Rühren und Kühlen langsam mit 1 g Lithiumaluminiumhydrid, suspendiert in 20 ml absolutem Aether, versetzt. Danach wurde noch 90 Minuten weitergerührt und unter Rückfluß erwärmt. Nach vorsichtiger Wasserzugabe wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die Aetherphase abgetrennt. Diese wurde mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die gesammelten wässrigen Phasen wurden mit Natronlauge alkalisiert bis die blaue Lösung farblos wurde. Nach Abziehen des Aethers kristallisierte das Hydrol in leicht gelblichen Kristallen aus. Es wurde noch zweimal aus Aether umkristallisiert. Die Ausbeute des Rohproduktes lag bei 85 % d.Th. Schmp. 97-98°. Fast farblose Kristalle. Die Lösungen in Aethanol und Eisessig sind intensiv blau gefärbt. Auf Zusatz von Alkali verschwindet die Farbe.

$C_{17}H_{22}N_2O$ (270,37) Ber.: C 75,5 H 8,13 N 10,02 O 5,89
Gef.: C 77,8 H 8,30 N 9,65 O 4,2

Bei der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ ergab sich ein Mittelwert von 272.

UV: λ_{max}nm (logε) Dichlormethan: 272 (4.48), 310 (3.73^s)

IR: (In $CHCl_3$) C=C-Valenzschwingungen 1515, 1575, 1610 cm^{-1}, C-N-Valenzschwingungen des tert. aromat. Amins 1240, 1345 cm^{-1}, C-OH-Valenzschwingung 3250 cm^{-1} (breit), C-OH-Deformationsschwingung 1130 cm^{-1}

4,4'- Tetramethyldiaminodiphenylpropan (TMP, XVI)

0,5 Mol über Natriumhydroxid getrocknetes und frisch destilliertes Dimethylanilin, 0,2 Mol Aceton p.a. und 5,0 ml konz. Schwefelsäure wurden im Ölbad bei 150° während 12 Stunden unter Rückfluß und Rühren im Sieden gehalten. Aus der blauen Lösung wurde nach dem Alkalisieren mit Natronlauge das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf weggetrieben. Anschließend wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Aethers kristallisierte die Base aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus wässrigem Aethanol wurden farblose Nadeln erhalten. Schmp.: 83°. Die Ausbeute war äußerst gering.

$C_{19}H_{26}N_2$ (282,43) Ber.: C 81,1 H 9,3 N 9,9
Gef.: C 80,4 H 9,21 N 10,2

Bei der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ ergab sich ein Mittelwert von 281.

UV: λ_{max}nm (logε) a) Methanol abs.: 258 (4.38), 300 (3.50)
b) Dichlormethan: 263 (4.51), 305 (3.69)

IR: C=C-Valenzschwingungen 1440, 1510, 1560, 1610 cm^{-1}
Isopropylgruppe: Dublett bei 1365 u. 1380 cm^{-1}
C-N-Valenzschwingungen des tert. aromat. Amins 1230, 1350 cm^{-1}

Leukomalachitgrün (LMG, XV)

0,25 Mol über Natriumhydroxid getrocknetes und frisch destilliertes Dimethylanilin, 0,1 Mol frisch destilliertes Benzaldehyd und 40 ml 96 %iges Aethanol wurden in einem 2 L Rundkolben auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Zu der erwärmten Flüssigkeit läßt man durch einen Tropftrichter langsam 65 g Phosphoroxychlorid in kleinen Portionen zufließen. Die ziemlich stürmische Einwirkung wird durch Schütteln des Kolbens gemäßigt. Ist alles Phosphoroxychlorid zugesetzt, so erwärmt man zur Vollendung der Reaktion die Schmelze ungefähr 30 Minuten auf dem Wasserbad bis keine Blasen mehr auftreten. Hierauf wird die Masse auf dem Wasserbad in warmem Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit Natronlauge im Überschuß versetzt. Nach einigen Stunden erstarrt das abgeschiedene Öl kristallin. Der Kristallkuchen wird abgenutscht, zerkleinert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es erfolgt mehrmalige Umkristallisation aus Aethanol bis rein weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 93-94° erhalten werden.
Die Ausbeute des leicht grünlichen Rohproduktes lag bei 80 % d.Th.

$C_{23}H_{26}N_2$ (330,48) Ber.: C 82,9 H 7,8 N 8,4
Gef.: C 82,8 H 8,0 N 9,99

Bei der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ ergab sich ein Mittelwert von 330,3

UV: λ_{max}nm (logε) Dichlormethan: 268 (4.46), 306 (3.68)

IR: C=C-Valenzschwingungen 1440, 1515, 1555, 1610 cm^{-1}
C-N-Valenzschwingungen des tert. aromat. Amins 1220, 1345 cm^{-1}

Benzidin (XVIIIa)

Aus dem Handel bezogenes Benzidin p.a. wurde aus siedendem Wasser umkristallisiert und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

Weiße Kristalle mit Schmp. 127-129°

$C_{12}H_{12}N_2$ (184,24) Ber.: C 78,3 H 6,55 N 15,21
Gef.: C 78,05 H 6,23 N 16,1

UV: λ_{max}nm (logε): Dichlormethan: 287 (4.39)

IR: C=C-Valenzschwingungen 1500, 1605 cm^{-1}, C-N-Valenzschwingung 1270 cm^{-1}, N-H-Valenzschwingungen 3305, 3400 cm^{-1}, NH_2-Torsionsschwingungen 700-820 cm^{-1}

4,4'- Tetramethylbenzidin (TMB, XVIIIb)

Das braune Rohprodukt wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert und über Paraffin und P_2O_5 im Vakuum getrocknet. Leicht bräunliche Nadeln mit Schmp. 196-197°

Durch Sublimation konnten geringe Mengen rein weißes TMB mit Schmp. 197° erhalten werden.

$C_{16}H_{20}N_2$ (240,35) Ber.: C 80,02 H 8,41 N 11,71
Gef.: C 78,93 H 8,37 N 12,9

UV: λ_{max}nm (logε) Dichlormethan: 313 (5.45)

IR: C=C-Valenzschwingungen 1430, 1510, 1610 cm^{-1}
C-N-Valenzschwingungen des tert. aromat. Amins 1225, 1350 cm^{-1}

p-Phenylendiamin (PhD, XIXa)

Das hellgraue, kristalline, aus dem Handel bezogene p-Phenylendiamin wurde bei 120° sublimiert. Man erhielt weiße, durchsichtige Blättchen mit Schmp. 140°.

$C_6H_8N_2$ (108,14) Ber.: C 66,9 H 7,71 N 25,8
Gef.: C 66,3 H 7,65 N 26,27

UV: λ_{max}nm Dichlormethan: 245, 317

IR: C=C-Valenzschwingungen 1510, 1625 cm^{-1}, C-N-Valenzschwingung 1255 cm^{-1}, N-H-Valenzschwingungen 3350, 3400 cm^{-1}

4,4'- Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD, XIXb)

Eine Lösung von TMPD-Dihydrochlorid in Wasser wurde mit Natronlauge alkalisiert und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach Trocknung mit Natriumsulfat wurde der Aether abgezogen. Es kristallisierten bräunliche Kristallblättchen aus. Durch Umkristallisation aus verdünntem Aethanol wurden fast farblose Blättchen mit Schmp. 51-52° erhalten.

$C_{10}H_{16}N_2$ (164,25) Ber.: C 73,9 H 9,85 N 17,2
Gef.: C 72,73 H 9,77 N 17,32

UV: λ_{max}nm Dichlormethan: 264, 330

Chloranil

Das Handelsprodukt wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Goldgelbe Blättchen. Schmp. 289-290°.

$C_6O_2Cl_4$ (245,88) Ber.: C 29,2 O 13,1 Cl 57,5
Gef.: C 29,51 O 13,59 Cl 56,9

UV: λ_{max}nm (logε) Dichlormethan: 285^s (4.20), 293 (4.35)

IR: Carbonylfrequenzen des p-Chinons 1650, 1680 cm^{-1}
C-Cl-Schwingung 705, 745 cm^{-1}, C-O-Valenzschwingung 1105 cm^{-1}

Chloranil-Na[39]

UV: λ_{max}nm Methanol: 426, 451
H_2O: 406, 426, 455

m-Dinitrobenzol (m-DNB)

Das leicht gelbe Rohprodukt wurde zweimal aus CCl_4 umkristallisiert. Farblose Tafeln. Schmp. 90-91°

---

39) S.Torrey u. T.Hunter, J.Amer.chem.Soc. 34, 708 (1912)

UV: λ_{max}nm (logε) Dichlormethan: 228 (4.27), 275^{s} (2.73)

IR: C=C-Valenzschwingung 1610 cm^{-1}, C-NO_2-Valenzschwingungen 1345, 1535 cm^{-1}

AR-Imonium-Jodjodid (XII)

5 g AR wurden in 100 ml mit Blaugel getrocknetem n-Heptan gelöst und bei Raumtemperatur und unter Rühren mit einer Lösung von 10 g Jod (4 Atome) in 100 ml getrocknetem n-Heptan langsam versetzt. Der braune Niederschlag wurde kurz mit abs. Methanol ausgewaschen, 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und abfiltriert. Die blaue Lösung wurde bei -40° längere Zeit der Kristallisation überlassen. Da sich jeweils nur geringe Mengen des braunen Umsetzungsproduktes in Methanol lösten, mußte der Umkristallisationsprozess mehrmals wiederholt werden.
Es wurden dunkelgrüne Blättchen bzw. schwarze Kristallnadeln mit bronzefarbenem Glanz erhalten.
Die Ausbeute lag bei 70 % d.Th. Schmp. 155-157°

$C_{17}H_{21}N_2J_3$ (634,08) Ber.: C 30,26 H 3,14 N 4,27 J 74,72
Gef.: C 28,54 H 3,07 N 4,00 J 65,0

Das Molekulargewicht konnte osmometrisch nicht bestimmt werden, da sich die Substanz in den hierfür benötigten Lösungsmitteln nicht löst.

UV: λ_{max}nm (logε) Dichlormethan: 295 (4.55), 367 (4.29)
393^{s} (4.10), 613 (5.04)

IR: C=C-Valenzschwingungen 1450, 1500, 1570, 1590 cm^{-1}
Zwei breite Banden im Bereich 1150-1400 cm^{-1}

AR-Imonium-Perchlorat (IX)

500 mg Michlers Hydrol (II) wurden in einem 50 ml Rundkölbchen in 25 ml abs. Aethanol gelöst. Es trat Blaufärbung der Lösung auf. Unter Rühren wurde dieser Lösung langsam

70 %ige Perchlorsäure zugetropft bis ungefähr pH 4 erreicht war (8-10 Tropfen). Es bildete sich ein voluminöser Niederschlag. Unter Rückfluß wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden erhitzt und anschließend der Kristallisation überlassen. Beim Abkühlen der Lösung entstand eine kupferglänzende, dunkelblaue kristalline Fällung, die nach Waschen mit Aether und Trocknen im Vakuum über P_2O_5 einen Schmelzbereich von 161-166° aufwies. Die Ausbeute lag bei 55 % d.Th.

$C_{17}H_{21}N_2ClO_4$ (352,82) Ber.: C 58,0 H 6,3 N 7,9 O 10,1
Cl 18,1
Gef.: C 56,83 H 6,31 N 7,6 O 10,56
Cl 18,75

Das Molekulargewicht konnte osmometrisch nicht bestimmt werden, da sich die Substanz in den hierfür benötigten Lösungsmitteln nicht löst.

UV: λ_{max}nm (logε) Dichlormethan: 304 (3.99), 370 (3.49)
393 (3.54), 613 (5.09)

IR: C=C-Valenzschwingungen 1450, 1500, 1570, 1590 cm^{-1}
Zwei breite Banden im Bereich 1150-1400 cm^{-1}

Diphenochinon-diimonium-diperchlorat

Nach S. Hünig[40)]

Der Lösung von 1,5 g Benzidin in 50 ml Eisessig wurden 7 ml 70 %ige Perchlorsäure zugegeben und das Gemisch tropfenweise mit Wasser versetzt, bis der anfangs gebildete Niederschlag gerade wieder in Lösung geht.
Weiterhin wurden 1,75 g Natriumdichromat in 25 ml Eisessig gelöst und der bei Zusatz von 5 ml 70 %iger Perchlorsäure entstehende Niederschlag durch wenig Wasser wieder in Lösung gebracht.
Die Lösung des Dichromates wurde nun unter Rühren zur Benzi-

---

40) S.Hünig u. P.Richters, Chem.Ber. 91, 442 (1958)

dinlösung gegeben und der gelbe, feinkristalline Niederschlag auf einer Fritte abgesaugt. Das Salz wurde mit Eisessig gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist. Der anhaftende Eisessig wurde mit getrocknetem Chloroform entfernt. Als das organische Lösungsmittel noch etwa 1 mm über dem Salz stand, wurde die Fritte in einen Exsikkator gebracht, der dann 24 Stunden unter Hochvakuum stehen gelassen wurde.
Die Ausbeute lag bei 95 % d.Th.
Dunkelgelbes Kristallpulver. Schmp.: ab 250° Zersetzung.

$C_{12}H_{12}N_2(ClO_4)_2$	(383,2)	Ber.:	C 37,6	H 3,39	N 7,35
			O 33,5	Cl 18,42	
		Gef.:	C 37,53	H 3,28	N 7,47
			O 33,89	Cl 17,83	

UV: λ_{max}nm Dichlormethan: Unlöslich
Methanol abs.: 274, 413, 426, 446, 461

Reduktion von AR-Imonium-Jodjodid

250 mg Substanz wurden in einem Gemisch von 15 ml Essigsäure 99 % und 12 ml 3 N-Salzsäure unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung wurden 3 g Zinkstaub gegeben. Nach 60 Min. Einwirkzeit wurde mit Natronlauge alkalisiert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Aether abgezogen.
Es kristallisierte eine leicht gelbe Substanz aus, die aus Methanol umkristallisiert wurde. Sie löst sich in Aethanol und Eisessig mit intensiv blauer Farbe. Schmp. 89-90°

Verbrennung, DC (Abb.18) und Spektren ergaben, daß bei der Reduktion AR mit einer geringen Menge Michlers Hydrol entsteht.

Die Verbrennung auf AR bezogen ergibt:

$C_{17}H_{22}N_2$	(254,37)	Ber.:	C 80,2	H 8,7	N 11,0
		Gef.:	C 79,78	H 8,4	N 10,38

UV: λ_{max}nm (logε) Dichlormethan: 267 (4.38), 304 (3.60)

Bestimmung der maximalen Blaufärbung von AR mit Brom

Zur Bestimmung der maximalen Extinktion bei Bromzugabe zu AR wurde zu einer Lösung von 30 mg AR in 100 ml Methanol p.a bzw. Dichlormethan p.a. eine von Versuch zu Versuch ansteigende äquivalente Menge Bromlösung zugegeben und jeweils nach 30 Minuten Einwirkungszeit die Extinktion zwischen 400 und 700 nm gemessen.

Bestimmung der maximalen Blaufärbung von AR mit Jod

Zur Bestimmung der maximalen Extinktion bei Jodzugabe zu AR wurden 10 mg AR in 10 ml Methanol p.a. gelöst und mit Wasser zu 200 ml aufgefüllt. Der bei Zugabe der Jodlösung auftretende braune Niederschlag wurde durch eine G2-Fritte abgetrennt. Das klare Filtrat diente zur Messung der Extinktion zwischen 400 und 700 nm.

Zur Messung der maximalen Extinktion in Dichlormethan p.a. wurden 10 mg AR in 200 ml Dichlormethan p.a. gelöst. Die bei Jodzugabe entstehenden blauen Lösungen konnten direkt zur Messung der Extinktion benutzt werden.

Umsetzungen mit Chlor

Das benötigte Chlorgas wurde aus Kaliumpermanganat/konz. Salzsäure freigesetzt, mit Calciumchlorid und konz. Schwefelsäure getrocknet und in getrocknetem n-Heptan aufgefangen.
Die umzusetzenden Substanzen wurden, soweit es ihre Löslichkeit erlaubte, in getrocknetem n-Heptan gelöst. Zur Lösung von PhD, TMPD und Benzidin wurde getrocknetes Chloroform,

von TMB absoluter Aether verwendet.
Zu diesen Lösungen wurde tropfenweise Chlorlösung in n-Heptan gegeben, solange wie der auftretende Niederschlag seine Farbe gerade noch behielt. Durch Zugabe von mehr Chlorlösung wurden alle Ausfällungen entfärbt.
Die Niederschläge wurden schnell auf einer Fritte abgesaugt, mit dem jeweiligen Lösungsmittel und abs. Aether nachgewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.
Bei der Umsetzung von TMPD in Chloroform bildete sich keine Ausfällung. Zur Aufnahme des Elektronenspektrums wurde die intensiv blaue Lösung verwendet.
Die getrockneten Substanzen sind zum Teil sehr hygroskopisch.

Umsetzungen mit Brom

$2 \cdot 10^{-3}$ Mol der umzusetzenden Substanz wurden mit $4 \cdot 10^{-3}$ Mol Brom (64 mg Brom auf 100,0 ml), gelöst in getrocknetem n-Heptan, bei 25°umgesetzt.
Die Umsetzungsdauer betrug in allen Fällen bei kräftigem Rühren der Reaktionslösung 60 Minuten.
Soweit es die Löslichkeit erlaubte, wurden die umzusetzenden Substanzen in getrocknetem n-Heptan gelöst.
PhD und TMB benötigten zur Lösung einen Zusatz von 3 % getrocknetem Chloroform, Benzidin von 3 % abs. Methanol. Die bei Bromzugabe sofort auftretenden Niederschläge wurden nach 60 Minuten auf einer Fritte abgesaugt und gründlich mit dem jeweiligen Lösungsmittel und abs. Aether nachgewaschen. Beim Trocknen im Vakuum über P_2O_5 verfärbte sich der größte Teil der sehr feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen.

Umsetzungen mit Jod

$2 \cdot 10^{-3}$ Mol umzusetzende Substanz wurden mit $4 \cdot 10^{-3}$ Mol

frisch sublimierten Jods (101 mg Jod auf 100,0 ml) in getrocknetem n-Heptan bei 25° umgesetzt.
Die Umsetzungsdauer betrug in allen Fällen bei kräftigem Rühren 120 Minuten.
PhD, Benzidin und TMB erforderten zur Lösung einen Zusatz von 3 % absolutem Methanol.
Die auftretenden Niederschläge wurden nach der genannten Einwirkungszeit auf einer Fritte abgesaugt, mit getrocknetem n-Heptan und abs. Aether nachgewaschen.
Die Reaktionsprodukte wurden im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Umsetzungen mit Chloranil

Soweit keine andere Vorschrift angegeben wird, wurden kalt gesättigte Lösungen in getrocknetem Benzol von Ausgangssubstanz und Chloranil zusammengegeben.
Die Umsetzungsprodukte PhD·Chloranil und TMB·Chloranil wurden nach Angaben von W. Schlenk[41], Benzidin·Chloranil nach H. Fecht[42] dargestellt.
Die auftretenden Ausfällungen wurden auf einer Fritte abgesaugt, kurz mit Aether nachgewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

PhD·Chloranil nach W. Schlenk[41]

Kalt gesättigte Lösungen von PhD und Chloranil in getrocknetem Benzol wurden unter Rühren zusammengegossen.
Die Flüssigkeit färbt sich tief blaugrün und scheidet nach kurzer Zeit blauschwarze, stark glänzende Kristallnadeln ab.
Man filtriert von der schwach gelbgrünen Mutterlauge ab und wäscht kurz mit Aether nach.
Nach dem Trocknen über P_2O_5 wies die Substanz einen Schmelzpunkt von über 300° auf.

---

41) W.Schlenk, Liebigs Ann.Chem. 368, 277 (1909)
42) H.Fecht, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 2983 (1908)

TMB-Chloranil nach W. Schlenk[41)]

240 mg TMB und 254 mg Chloranil werden heiß in einer kalt gesättigten Lösung von Chloranil in Toluol gelöst. Beim langsamen Abkühlen der zusammengegossenen heißen Lösungen scheiden sich tief schwarze Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 140-142° ab.

Benzidin-Chloranil nach H. Fecht[42)]

Molekulare Mengen von Benzidin und Chloranil werden in Chloroform zusammengegeben. Es bildet sich sofort eine dunkelgrüne Lösung.
Nach zweitägigem Stehen hat sich ein braunes aetherunlösliches Pulver abgeschieden. Das Pulver wurde abgesaugt und mit Aether nachgewaschen.

Umsetzungen mit m-DNB

Die Umsetzungen erfolgten in allen Fällen im Molverhältnis 1 : 1.
Umzusetzende Substanz und m-DNB wurden in einer Reibschale intensiv miteinander verrieben, wobei in den meisten Fällen eine Farbänderung auftrat.
Dieses Pulver wurde in einem kleinen Kölbchen mit wenig abs. Aethanol im siedenden Wasserbad erwärmt bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Beim langsamen Abkühlen bildeten sich in den meisten Fällen kristalline, tiefgefärbte Produkte, die aus Cyclohexan umkristallisiert wurden.
Die Kristalle wurden auf einer Fritte abgesaugt, ganz kurz mit abs. Aether nachgewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.
Mit PhD, TMPD, MH, LMG wurden keine EDA-Komplexe erhalten.

		Chlor	Brom	Jod	Chlor-anil	m-DNB	Fließ-mittel
					0,55	0,52	A
AR	0,33	0,30 0,41 0,53	0,49	0,17	0,28	0,33 0,52	A
MH	0,21	0,17 0,22	0,23 0,42 0,57	0,23	0,25	----	A
DDM	0,11	0,57	0,23 0,37 0,49	0,10	0,10	0,11 0,52	A
TMP	0,37	0,49 0,56 0,67	0,53	0,31	0,31 0,38	0,37 0,52	A
LMG	0,70	0,70	0,13 0,74	0,12 0,70	0,13 0,70	----	B
PhD	0,60	0,61	0,74	0,78	0,69	----	B
TMPD	0,66	----	0,61	0,67	----	----	B
Benzidin	0,13	----	0,39 0,51 0,60	0,10	----	0,12 0,51	A
TMB		0,73	0,74	0,68 0,77	----	----	B

Fließmittel: A: Chloroform p.a. B: Chloroform p.a./ Methanol p.a. 9 + 1

Sorptionsmittel: Kieselgel HF 254 "Merck". 1 Stunde bei 110° aktiviert.

Tab.15 Rf-Werte der Ausgangssubstanzen und der Umsetzungsprodukte.

Lebenslauf

Am 9. Februar 1941 wurde ich, Karl Weihgold, als Sohn des Oberwerkmeisters Ernst Weihgold und seiner Ehefrau Maria, geb. Gunkel, in Öhringen geboren.

Von 1948 bis 1952 besuchte ich die Volksschule in Reutlingen und wechselte dann auf das Kepler-Gymnasium am selben Ort über, wo ich 1962 die Reifeprüfung ablegte.

Nach zweijähriger Praktikantenzeit in der Einhorn-Apotheke in Reutlingen bestand ich 1964 die Pharmazeutische Vorprüfung in Stuttgart. Anschließend leistete ich 12 Monate Grundwehrdienst bei der Bundeswehr ab.

Im Wintersemester 1965 begann ich mit dem Pharmaziestudium an der Universität Tübingen, das ich im Oktober 1968 mit der Pharmazeutischen Prüfung vor dem Prüfungsausschuß in Tübingen abschloß.

Nach zweieinhalbmonatiger Tätigkeit in der Stadt-Apotheke in Radolfzell begann ich im Januar 1969 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Auterhoff im Pharmazeutischen Institut der Universität Tübingen mit der Dissertation "Über Farbreaktionen der Substanz des Arnoldschen Reagenzes", die ich Ende des Sommersemesters 1970 abschloß.

Ab April 1969 arbeitete ich am gleichen Institut als wissenschaftliche Hilfskraft.

Meine akademischen Lehrer außer Herrn Prof. Dr. H. Auterhoff waren die Damen und Herren Professoren und Dozenten E. Graf, H. Möhrle, F. Moll (Pharmazie); M. Hanack, E. Müller, W. Rüdorff (Chemie); E. Bünning, A. Grahle, K. Mägdefrau (Botanik); K. Hummel. E. Reinhard (Pharmakognosie); H. Remmer, H. Uehleke (Pharmakologie); R.E. Bader (Hygiene) und H. Krüger (Physik).